

Vergleichende Studie zur Sauerstoffdynamik in Mo/V/W-Mischoxid- Katalysatoren in der Selektivoxidation α,β - ungesättigter Aldehyde



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von Maurice Heid

Erstgutachter : Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel

Zweitgutachterin : Prof. Dr. Barbara Albert

Darmstadt 2018

Heid, Maurice: Vergleichende Studie zur Sauerstoffdynamik in Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren in der Selektivoxidation α,β -ungesättigter Aldehyde

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-75686

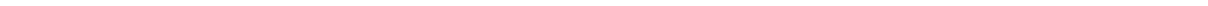
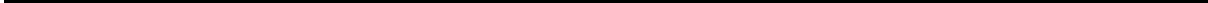
Tag der Einreichung: 24.04.2018

Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.2018

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/>

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2014 bis Februar 2017 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel angefertigt.



Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

Veröffentlichungen

S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, C. Hess, B. Etzold, H. Vogel, *Mechanistic study on selective oxidation of acrolein to acrylic acid: Identification of the rate limiting step via perdeuterated acrolein*, Journal of Catalysis, **2018**, submitted.

S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, B. Etzold, H. Vogel, *Activity Hysteresis during cyclic Temperature-Programmed Reactions in the Partial Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid*, Chemical Engineering & Technology **40** (11), **2017**, 2084-2095.

M. Heid, S. Knoche, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, B. Etzold, H. Vogel, *Dynamics of Bulk Oxygen in the Selective Oxidation of Acrolein*, ChemCatChem **09** (12), **2017**, 2390-2398.

A. Drochner, D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, N. Menning, T. Petzold, H. Vogel, *Mechanistic studies on the transition metal oxide catalyzed partial oxidation of (meth-)acrolein to corresponding carboxylic acids*, Topics in Catalysis **59** (17), **2016**, 1518-1532.

Vorträge

D. Ohlig, N. Gora, S. Knoche, M. Heid, A. Drochner, B. Etzold, H. Vogel, *Mechanistic studies on the selective oxidation of α,β -unsaturated aldehydes to the corresponding acids on Mo/V/W-mixed oxides*, 8th WCOC, 03 - 08.09 2017, Krakau, Polen.

M. Heid, S. Knoche, A. Drochner, H. Vogel, *Influence of the Dynamics of Bulk-Oxygen of the Partial Oxidation of (Meth-)Acrolein*, FCCat 1, 23. - 27.03.2016, Frejus, Frankreich.

M. Heid, S. Knoche, N. Menning, N. Dürr, A. Drochner, H. Vogel, *Vergleichende Aktivitätsstudie der (Meth)Acrolein-Oxidation via transienter Kinetikexperimente*, 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11. - 13.03.2015, Weimar, Deutschland.

Poster

D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, A. Drochner, B. Etzold, H. Vogel, *Determining the degree of reduction for metal oxide catalysts via operando Raman spectroscopy*, 51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14. - 16.03.2018, Weimar, Deutschland.

D. Ohlig, Y. Islam, N. Gora, M. Heid, S. Knoche, A. Drochner, H. Vogel, *Selective oxidation of Acrolein to Acrylic Acid on a Heteropoly acid Catalyst*, 50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15. - 17.03.2017, Weimar, Deutschland.

M. Heid, S. Knoche, D. Ohlig, A. Drochner, H. Vogel, *Transient kinetic investigations of the partial oxidation of (meth-)acrolein on mixed oxides and heteropoly acids*, 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. - 18.03.2016, Weimar, Deutschland.

S. Knoche, M. Heid, D. Ohlig, A. Drochner, H. Vogel, *Modeling of $H_2^{16}O/H_2^{18}O$ -SSITKA-Experiments in the heterogeneously catalysed oxidation of acrolein*, 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. - 18.03.2016, Weimar, Deutschland.

D. Ohlig, K. Kantchev, M. Plank, M. Heid, S. Knoche, A. Drochner, H. Vogel, *Selective oxidation of methacrolein on Mo/V/W mixed oxides under process-relevant conditions – a Raman-Study*, 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. - 18.03.2016, Weimar, Deutschland.

M. Heid, S. Knoche, N. Menning, N. Dürr, A. Drochner, H. Vogel, *Vergleichende Aktivitätsstudie der (Meth)Acrolein-Oxidation via transienter Kinetikexperimente*, 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11. - 13.03.2015, Weimar, Deutschland.

DANKSAGUNG

Zum Gelingen dieser Arbeit möchte ich all jenen danken, die mir in dieser Zeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit.

Prof. Dr. Barbara Albert für die Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner für die fruchtbaren Hilfestellungen und Anregungen sowie für die Durchsicht dieser Arbeit.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Barbara Albert für die Aufnahme und Analyse der XRD-Messungen, besonders Dr. Kathrin Hofmann und Jörg Stefan.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Christian Hess für die Aufnahme und Unterstützung bei der Auswertung der XPS-Analysen, insbesondere Dipl.-Ing. Karl Kopp.

Dr.-Ing. Nadine Menning, Dr.-Ing. Christian Pfeifer, Dr.-Ing. Tina Petzold, Dr.-Ing. Christina Mokou, Dr.-Ing. Fabian Bär und Elisabeth Hocke für die zahlreichen außeruniversitären Veranstaltungen.

Meinem Bürokollegen und Leidensgenossen Dr.-Ing. Thomas Heydt, der mit mir nicht nur durch die Höhen und Tiefen des apparativen Aufbaus sowie den scheinbar unlösbaren Herausforderungen der Inbetriebnahme einer neuen Apparatur und Analytik gegangen ist.

Dem Team MOX - Stefan Knoche, Niklas Gora, Dominik Ohlig und Krasimir Kantchev - für die gemeinsame Arbeit auf dem Gebiet der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von ungesättigten Aldehyden.

Dem gesamten Arbeitskreis Vogel für die tolle Zeit und alle außerdienstlichen Aktivitäten.

All den betreuten Absolventen und Praktikanten (Niklas Gora, Minh Hai Tran, Katharina Jeschonek, Yasin Islam, Marco Schöpp, Sina Stegmaier, Stefan Prosch, Julian Klaus Hartmann) für die tatkräftige Unterstützung, den Fleiß und ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Den Werkstätten des Instituts, ohne die das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Der BASF SE sowie der DFG für die Finanzierung dieser Forschungsarbeit.

Meiner Familie, allen voran meinen Eltern Heidi und Helmut Heid sowie meiner Schwester Meilin Eve Heid ohne deren bedingungslose Unterstützung diese Arbeit nicht hätte gelingen können.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
2. LITERATURÜBERSICHT	5
2.1. INDUSTRIELLE HERSTELLUNG α,β UNGESÄTTIGTER CARBONSÄUREN	5
2.1.1. ACRYLSÄURE	5
2.1.2. METHACRYLSÄURE	6
2.2. Mo/V/W-MISCHOXIDE	8
2.2.1. RELEVANTE STRUKTUREN DER REINEN OXIDE	8
2.2.2. AKTIVE STRUKTUREN BEI DER ACROLEINOXIDATION	11
2.3. PARTIALOXIDATIONEN AN MISCHOXIDEN – MECHANISTISCHE KONZEPTE	13
2.3.1. ALLGEMEINE KONZEPTE	13
2.3.2. ACROLEINOXIDATION	15
2.4. TRANSPORT VON BULKSAUERSTOFF	21
2.5. TRANSIENTE VERSUCHSTECHNIKEN	23
2.5.1. TEMPERATURPROGRAMMIERTE REAKTIONEN	24
2.5.2. KONZENTRATIONSPROGRAMMIERTE REDUKTIONEN	24
3. AUFGABENSTELLUNG	25
4. EXPERIMENTELLER TEIL	27
4.1. KINETIKAPPARATUR	27
4.1.1. GASVERSORGUNGSMODUL	28
4.1.2. SÄTTIGERMODUL	30
4.1.3. REAKTORMODUL	31
4.1.4. ONLINE-ANALYTIK VIA PROZESS-MASSENSPEKTROMETER	33
4.1.5. AUTOMATISIERUNG	33
4.2. KATALYSATORPRÄPARATION UND ANGEWENDETE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	34
4.2.1. VERWENDETE APPARATUREN ZUR KATALYSATORPRÄPARATION	34
4.2.2. KATALYSATORPRÄPARATION	37
4.2.3. ANGEWENDETE METHODEN ZUR KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG	39
4.3. DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE	41
4.3.1. VORBEHANDLUNG DES KATALYSATORS	41

4.3.2.	TPREAKTIONEN	42
4.3.3.	ISOTHERME PERFORMANCE-EXPERIMENTE	43
4.3.4.	CPR-SPRUNG	44
4.3.5.	CPR-PULSE	45
4.3.6.	ISOTHERME REOXIDATION NACH REDUKTIONSPULSEN	47
4.3.7.	CPO-REOXIDATIONSPULSE	47
4.4.	GRUNDLAGEN DER AUSWERTUNG	48
4.4.1.	DATENERFASSUNG	48
4.4.2.	REAKTIONEN	49
4.4.3.	UMSATZ, SELEKTIVITÄT UND AUSBEUTE	51
4.4.4.	ELEMENTBILANZEN	55
4.4.5.	AUSGEBAUTER SAUERSTOFF	56
4.4.6.	KOHLENSTOFFABLAGERUNGEN	56
5.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	57
5.1.	CHARAKTERISIERUNG DES MODELLKATALYSATORS	57
5.2.	REFERENZIERUNG DER NEUEN APPARATUR	62
5.3.	PERFORMANCE VON $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ IN DEN SELEKTIVOXIDATIONEN	63
5.3.1.	EINFLUSS DER GASPHASENOXIDATION	63
5.3.2.	EINFLUSS DER FOLGEOXIDATIONEN	65
5.3.3.	PERFORMANCE DER SELEKTIVOXIDATIONEN	69
5.3.4.	ZUSAMMENFASSUNG DER REAKTIONSNETZE AM MOX	72
5.4.	SPRUNGREDUKTIONEN MIT ACROLEIN BZW. METHACROLEIN	74
5.4.1.	ACROLEIN	75
5.4.2.	METHACROLEIN	76
5.4.3.	VERGLEICH BEIDER ALDEHYDE	78
5.4.4.	CHARAKTERISIERUNG DES MODELLKATALYSATORS NACH UNTERSCHIEDLICHER VORBEHANDLUNG	82
5.4.5.	BERECHNUNG DER VOM KATALYSATOR ZUR VERFÜGUNG GESTELLTEN SAUERSTOFFMENGE	86
5.4.6.	ZUSAMMENFASSUNG DER SPRUNGREDUKTIONEN	89
5.5.	CPR-PULSEXPERIMENTE AM SYSTEM ACR-MOX	91
5.5.1.	REDUKTIONSPULSE BEI 300 °C UND 60 s PULSABSTAND	92
5.5.2.	EINFLUSS DES PULSABSTANDES	95
5.5.3.	EINFLUSS DER EINGETRAGENEN ACROLEINSTOFFMENGE	100
5.5.4.	EINFLUSS DER TEMPERATUR	105

5.5.5.	EINFLUSS VON WASSER	110
5.5.6.	REDUKTIONSPULSE MIT ACRYLSÄURE	114
5.5.7.	ISOTHERME REOXIDATION	118
5.5.8.	ABSCHÄTZUNG DER SAUERSTOFF-DIFFUSIONS RATEN	121
5.5.9.	ZUSAMMENFASSUNG DER CPR-PULSEXPERIMENTE AM SYSTEM ACR-MOX	124
5.6.	CPR-PULSEXPERIMENTE AM SYSTEM MAC-MOX	130
5.6.1.	ABSTANDSVARIATION BEI 300 °C	131
5.6.2.	TEMPERATURVARIATION	134
5.6.3.	VERGLEICH DER REDUKTIONSPULSE VON MAC UND VON ACR	137
5.6.4.	ZUSAMMENFASSUNG DER CPR-PULSEXPERIMENTE AM SYSTEM MAC-MOX	141
5.7.	CPO-PULS-REOXIDATIONEN	143
5.7.1.	EINFLUSS DES PULSABSTANDES	144
5.7.2.	ZUSAMMENFASSUNG DER CPO-PULSEXPERIMENTE	146
6.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	149
7.	LITERATURVERZEICHNIS	155
8.	SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	161
9.	ANHANG	163
9.1.	FLIEßBILD DER NEU AUFGEBAUTEN APPARATUR	163
9.2.	EINSTELLUNGEN DES MASSENSPEKTROMETERS	164
9.2.1.	PARAMETER DES MASSENSPEKTROMETERS	164
9.2.2.	VERWENDETE MATRIZEN FÜR MCD-MESSUNGEN MIT DEM MASSENSPEKTROMETER	164
9.3.	VERWENDETE CHEMIKALIEN	165
9.4.	BETRIEBSPARAMETER DER SÄTTIGERSTATIONEN	166
9.5.	PARAMETER ZUR DURCHFÜHRUNG DER PULSEXPERIMENTE	166
9.6.	KATALYSATORPRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG	168
9.6.1.	Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x – XPS UNTERSUCHUNGEN	168
9.6.2.	XRD-ANALYSEN AUS DER LITERATUR VON Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x ÄHNLICHEN KATALYSATOREN.	169
9.6.3.	EINWAAGEN ZUR SYNTHESE VON MISCHOXIDEN ANDERER KOMPOSITION	170
9.6.4.	H ₂ Cs ₂ PMo ₁₁ VO _x – HETEROPOLYSÄURE	171
9.7.	GLEICHUNGEN ZUR AUSWERTUNG DER PERFORMANCE-EXPERIMENTE	175

9.8. EXPERIMENTELLE DATEN	176
9.8.1. TPREAKTIONEN IM LEERROHR	176
9.8.2. ERGEBNISSE DER ISOTHERMEN PERFORMANCE-EXPERIMENTE AM MISCHOXID	177
9.8.3. PERFORMANCE DER HERGESTELLTEN HPA IN DEN PARTIALOXIDATIONEN VON ACROLEIN UND METHACROLEIN	179
9.8.4. CPR-SPRUNGEXPERIMENTE	180
9.8.5. CPR-PULSEXPERIMENTE	184
9.8.6. CPO-PULSEXPERIMENTE	204

1. Einleitung und Motivation

α,β -ungesättigte Carbonsäuren sind wichtige Produkte der Chemischen Industrie. Durch ihre zwei funktionellen Gruppen nehmen sie eine Sonderstellung ein und bieten damit vielfältige Möglichkeiten für die Anwendung. So werden sie beispielsweise für die Herstellung von Farben, Lacken, Klebstoffen oder Hochleistungspolymeren wie Superabsorbern und Acrylglas verwendet. Die zwei bedeutendsten Vertreter dieser Klasse sind Acryl- und Methacrylsäure (siehe Abbildung 1.1) mit einer jährlichen Produktion von 7,5 Millionen t bzw. 1,4 Millionen t.^[1, 2]

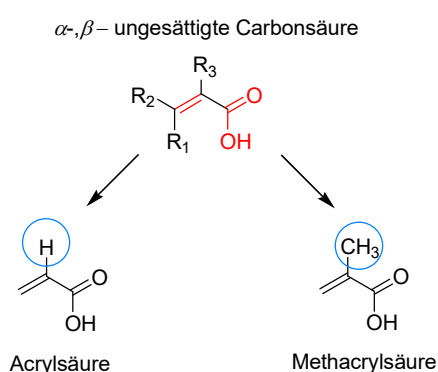


Abbildung 1.1: Allgemeine Struktur einer α,β -ungesättigten Carbonsäure sowie zwei industriell bedeutende Vertreter dieser Stoffklasse – Acrylsäure (links) und Methacrylsäure (rechts). Die funktionellen Gruppen der Carbonsäuren sind in der allgemeinen Darstellung rot markiert. Die Unterschiede der beiden Carbonsäuren sind durch blaue Kreise hervorgehoben.

Obwohl sich die beiden Säuren lediglich durch eine zusätzliche Methyleinheit am β -Kohlenstoff unterscheiden, sind ihre Anwendungsgebiete und Herstellungsverfahren verschieden. Acrylsäure, als einfachster Vertreter dieser Stoffklasse, wird hauptsächlich zu Polyacrylsäure umgesetzt und als in Form von Superabsorbern in der Kosmetik- und Lebensmittelindustrie verwendet.^[1] Mit diesen werden zum einen Windeln hergestellt, die ein Vielfaches ihrer eigenen Masse an Wasser aufnehmen können und dieses selbst unter starkem Druck nicht wieder abgeben. Zum anderen werden Superabsorber verwendet um Lebensmittel trocken zu lagern, wodurch eine längere Haltbarkeit erreicht wird. Methacrylsäure hingegen wird hauptsächlich zu Methylmethacrylat, dem Methylester der Methacrylsäure umgesetzt. Das Polymer dieses Esters, das Polymethylmethacrylat (PMMA) ist vor allem unter dem Handelsnamen Plexiglas® bekannt.^[2] Dabei beschränkt sich der Einsatzbereich von PMMA nicht ausschließlich auf Acrylgläser, welche beispielsweise als Displaybestandteil oder zunehmend im Fahrzeugleichtbau sowie als Designelement in der

Bauindustrie ihre Anwendung finden. Weiterhin findet PMMA Anwendung als Lichtleiter, wie sie für den Ausbau von Glasfasernetzen benötigt werden, oder als Betonzusatz, zur Einstellung von Materialeigenschaften. Daher ist es nicht verwunderlich, dass in einer immer älter werdenden sowie zunehmend mobileren Gesellschaft und zudem urbanisierten sowie digitalisierten Welt die Nachfrage nach diesen Chemikalien stetig zunimmt. Um diese Nachfrage zu decken und gleichzeitig den immer stärker regulierten Umweltauflagen gerecht zu werden, bedarf es effizienter Verfahren zur industriellen Herstellung der beiden Säuren. Stellvertretend hierfür stehen Begriffe wie CO₂-Bilanz, Atom- oder Materialeffizienz oder die ISO 50001 Zertifizierung für Energiemanagement. Daher stehen die Verfahren zur industriellen Herstellung beider Säuren seit einigen Jahren im Fokus der industriellen Forschung.^[3]

Hierbei hat sich eine Reihe unterschiedlicher Verfahren zur Herstellung der beiden Säuren etabliert^[1, 2], wobei insbesondere die zweistufige Oxidation von Propen über Acrolein zu Acrylsäure als ein Beispiel für einen effizienten Prozess gilt. Aufgrund der erzielten Ausbeuten sowie den hohen Standzeiten der Katalysatoren in den technischen Reaktoren, gilt dieses Verfahren aktuell als ökonomisch konkurrenzlos.^[4, 5] Auch Methacrylsäure kann industriell über die Oxidation des Aldehyds (Methacrolein) hergestellt werden (Abbildung 1.2).^[4, 6]

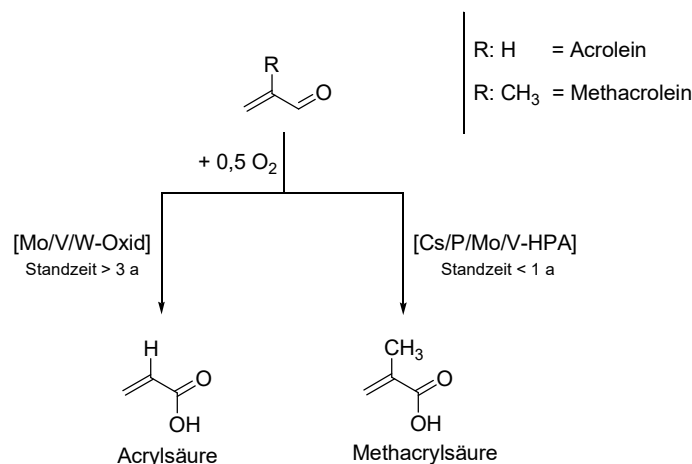


Abbildung 1.2: Schema der industriellen Darstellung von Acrylsäure (links) und Methacrylsäure (rechts) durch die heterogen katalysierte Oxidation der jeweiligen Aldehyde an verschiedenen Katalysatortypen. Die angegebenen Standzeiten der Katalysatoren beziehen sich auf den Einsatz im technischen Reaktor.^[7]

Trotz der nur geringen strukturellen Unterschiede zwischen Acrolein und Methacrolein, sind die in den großtechnischen Prozessen eingesetzten Katalysatoren und die damit erzielten Ausbeuten signifikant unterschiedlich.

Während für die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure Mischoxid-Katalysatoren auf Basis der Metalloxide von Molybdän, Vanadium und Wolfram verwendet werden, sind diese für die Methacroleinoxidation bislang nicht wirtschaftlich.^[8, 9] Hier werden stattdessen teilversalzte Heteropolysäure-Katalysatoren verwendet.^[10, 11] Bedingt durch die kurze Standzeit dieser Katalysatoren bietet dieses Verfahren ein hohes Optimierungspotential.^[12, 13] Da hier zum einen die Rüstzeiten für den Katalysatorwechsel eingespart und zum anderen das aufwendige und teure Recycling der Metall-Katalysatoren reduziert werden könnte. Überdies erzielen die aktuell eingesetzten Heteropolysäuren, trotz des Zusatzes zahlreicher Promotoren, keine mit den in der Acroleinoxidation eingesetzten Mischoxiden vergleichbare Ausbeuten.

Daher ist ein Ansatzpunkt zur Optimierung der industriellen Methacrylsäure-Herstellung die Entwicklung eines Mischoxid-Katalysators, auf Basis der in der Acroleinoxidation verwendeten Mo/V/W-Mischoxide. Hierzu müssen zunächst die Unterschiede der beiden Partialoxidationen untersucht werden, um langfristig einen optimierten Mischoxid-Katalysator zu erhalten, der die Vorzüge beider Katalysatortypen vereint.^[8, 9, 14, 15]

Ziel dieser Arbeit ist es daher potentielle mechanistische Unterschiede der beiden Partialoxidationen zu identifizieren und so mögliche Gründe für die unterschiedliche Performance der Mischoxide darzulegen. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Dynamik des Katalysator-Sauerstoffs sowie dem Einfluss des Oberflächenreduktionsgrades auf die Selektivität der beiden Partialoxidationen. Hierzu werden zunächst an einem geeigneten Modell-Mischoxidkatalysator vergleichende Performance-Untersuchungen durchgeführt. Darauf aufbauend wird mit verschiedenen transienten Methoden, wie Sprung- und Pulsreduktionen sowie konzentrationsprogrammierten Oxidationen, der Ausbau von Katalysatorsauerstoff und die Dynamik seiner Bereitstellung untersucht. So können Rückschlüsse auf die an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Prozesse sowie die aktuell limitierenden Bedingungen gezogen werden.



2. Literaturübersicht

Dieses Kapitel gibt einen Überblick der literaturbekannten Informationen der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Themen. Zu Beginn werden die wichtigsten Verfahren zur industriellen Darstellung von Acrylsäure und Methacrylsäure vorgestellt. Danach wird das in der Acrylsäuresynthese verwendete Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatorsystem beschrieben, sowie mechanistische Konzepte für die Selektivoxidationen an solchen Systemen erläutert. Abschließend wird ein Überblick über transiente Versuchstechniken gegeben.

2.1. Industrielle Herstellung α,β ungesättigter Carbonsäuren

Die jährliche Produktionskapazität von Acrylsäure betrug 2015 etwa 7,5 Millionen t, die von Methacrylsäure circa 1,4 Millionen t.^[2, 6] Dies verdeutlicht die Bedeutung der beiden Carbonsäuren als wichtige Zwischenprodukte der Chemischen Industrie. Die verschiedenen industriell angewandten Darstellungsrouten der beiden Säuren sind nachfolgend aufgeführt.

2.1.1. Acrylsäure

Acrylsäure wird großtechnisch über eine zweistufige Oxidation ausgehend von Propen hergestellt (Abbildung 2.1). In der ersten Stufe wird Propen zusammen mit Luftsauerstoff und Wasserdampf bei 350 °C in einem Rohrbündelreaktor an einem Bi/Mo-Mischoxid zu Acrolein umgesetzt. Das so hergestellte Acrolein wird direkt der zweiten Stufe des Prozesses zugeführt, wo es bei 300 °C an Mo/V/W-Mischoxiden zu Acrylsäure oxidiert wird.^[1]

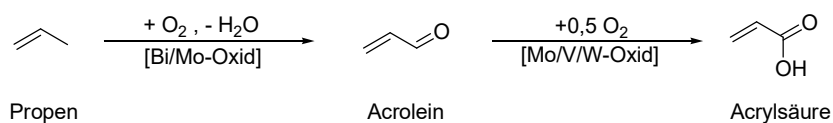


Abbildung 2.1: Industrielle Darstellung von Acrylsäure über die zweistufige Propenoxidation.^[16]

Auf beiden Synthesestufen werden Mischoxidsysteme als Katalysatoren verwendet. Diese sind mit zahlreichen Promotoren wie etwa Cu, Fe, As, Sb, Te, Ni bestückt und erzielen Ausbeuten von weit über 90 %.^[1, 4, 16, 17]

Durch diese exzellenten Ausbeuten sowie die lange Standzeit der verwendeten Katalysatoren, gilt die zweitstufige Oxidation von Propen zur Darstellung von Acrylsäure aktuell als ökonomisch konkurrenzlos.^[4, 5]

2.1.2. Methacrylsäure

Die industrielle Darstellung von Methacrylsäure erfolgt im Wesentlichen über drei Syntheserouten, diese sind nachfolgend beschrieben.

Mit einem Marktanteil von 75 % ist das in den 1930er Jahren von Röhm und Haas entwickelte Acetoncyanhydrin-Verfahren (siehe Abbildung 2.2) das am meisten angewandte Verfahren zur industriellen Herstellung von Methacrylsäure.^[4] Hierbei wird Aceton zusammen mit Blausäure an basischen Katalysatoren zu Acetoncyanhydrin umgesetzt. Dieses reagiert anschließend mit konzentrierter Schwefelsäure zum Methacrylsäureamidsulfat, welches im letzten Schritt mit Wasser zu Methacrylsäure hydrolysiert wird.^[2]

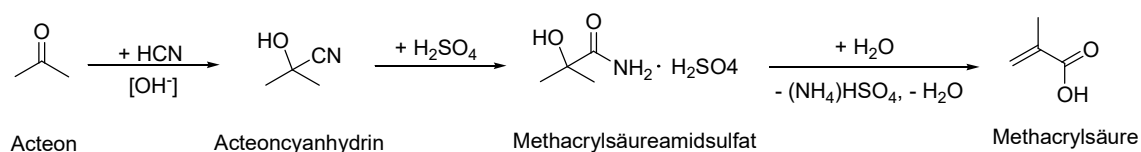


Abbildung 2.2: Schema des Acetoncyanhydrin-Verfahrens zur industriellen Darstellung von Methacrylsäure.^[2]

Der große Nachteil dieses Verfahrens ist der Einsatz erheblicher Mengen konzentrierter Schwefelsäure, die nicht nur als Edukt sondern auch als Lösungsmittel dient. Die kostenintensive Rückgewinnung dieser, über die Aufarbeitung des auf der letzten Stufe anfallenden Ammoniumsulfats, sowie die kostenintensive Handhabung großer Mengen Blausäure sind die wesentlichen Triebkräfte zur Entwicklung neuer Methacrylsäure Darstellungsrouten.^[2]

Die beiden anderen großtechnisch angewandten Darstellungsrouten werden, basierend auf den eingesetzten Chemikalien, als C2- bzw. C4-Route bezeichnet, wobei beide Routen eine Gemeinsamkeit haben. Auf der letzten Stufe wird Methacrolein an Heteropolysäure-Katalysatoren (HPA) zu Methacrylsäure oxidiert (Abbildung 2.3).^[2, 4, 6]

Bei der C2-Route wird im ersten Schritt Ethen zusammen mit Synthesegas zu Propanal umgesetzt. Der Hydroformylierung folgt eine Mannich-Kondensation mit Formaldehyd zu

Methacrolein. Dieses wird in der dritten und letzten Stufe an Heteropolysäuren (HPA) zu Methacrylsäure oxidiert. Dieses von der BASF SE entwickelte Verfahren wird seit 1990 mit einer Jahreskapazität von 40.000 t industriell angewendet.^[2]

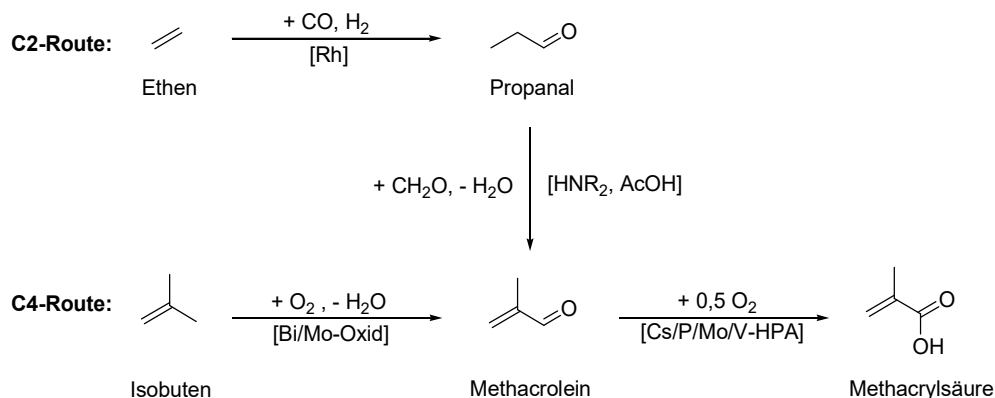


Abbildung 2.3: Zwei industriell angewandte Verfahren zur Darstellung von Methacrylsäure über die Selektivoxidation von Methacrolein. Von der BASF genutzte C2-Route über Ethen mit Synthesegas über Propanal sowie die C4-Route über die zweistufige Oxidation von Isobuten.^[2, 4]

Bei der C4-Route handelt es sich, analog zur industriellen Acrylsäure Darstellung (vgl. Kapitel 2.1.1), um eine zweistufige Gasphasenoxidation ausgehend von einem Olefin. Hier wird in der ersten Stufe Isobuten an Bi/Mo-Mischoxiden zu Methacrolein umgesetzt, welches in der zweiten Stufe an HPA-Katalysatoren, identisch zur C2-Route, zu Methacrylsäure oxidiert wird.^[2, 6]

Insbesondere der letzte Schritt der gezeigten C2 und C4-Routen bietet ein hohes Optimierungspotential, da die eingesetzten HPA-Katalysatoren zur Oxidation von Methacrolein lediglich bei moderaten Umsätzen gute Selektivitäten (65 - 85 %) erzielen. Hinzu kommt eine, im Vergleich zu den eingesetzten Mischoxiden in der Acroleinoxidation (vgl. Kapitel 2.1.1), kurze Lebensdauer.^[18, 19] Daher ist ein Ansatzpunkt für eine wirtschaftliche Optimierung dieser Verfahren die Entwicklung von Katalysatoren auf Basis von Mo/V/W-Mischoxiden, wie sie in der industriellen Acroleinoxidation eingesetzt werden.

2.2. Mo/V/W-Mischoxide

Die in der industriellen Acroleinoxidation eingesetzten Mo/V/W-Mischoxide stellen eines der effizientesten Katalysatorsysteme der Chemischen Industrie dar. Durch die Beimischung zahlreicher Zusätze und Promotoren (vgl. Kapitel 2.1.1) erreichen sie im technischen Reaktor unter Reaktionsbedingungen über Jahre hinweg hohe Selektivitäten bei nahezu Vollumsatz.^[4, 5, 20] Die Zusammensetzung dieser Multimetallmischoxide ist hierbei oft auf Basis von Hochdurchsatz-Techniken empirisch ermittelt worden. Wodurch zwar die zuvor genannten exzellenten katalytischen Eigenschaften erzielt werden, allerdings sind Charakterisierungen sowie Aussagen zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bei solchen komplexen Systemen nur schwer möglich. Aussagen hierüber werden erst durch Modellkatalysatoren, die auf eine Mindestanzahl an Komponenten reduziert sind und sich dennoch durch eine hohe katalytische Aktivität auszeichnen, ermöglicht.^[21-23] Im Falle der Acroleinoxidation sind dies Mo/V-Mischoxide, welche mit Wolframoxid stabilisiert sind.^[24-26] Die Reinoxide der einzelnen Metalle weisen entweder, wie Molybdänoxid, eine unzureichende Aktivität oder eine zu niedrige Selektivität, was für Vanadiumoxid zutrifft, auf. Erst Mischoxide der beiden Metalle zeigen eine akzeptable katalytische Performance.^[27, 28] Durch die Beimischung von Wolfram, das an den Redoxprozessen nicht teilnimmt^[29, 30], werden schließlich sowohl thermisch- als redoxstabile Katalysatoren erhalten.^[31-33] Für das optimale Verhältnis der Metalle und die aktiven Phasen verschiedene Vorschläge existieren.^[26, 34-36] Nachfolgend wird ein kurzer Überblick des strukturellen Aufbaus der in der Literatur diskutierten, an der Katalyse beteiligten aktiven Phasen gegeben.

2.2.1. Relevante Strukturen der reinen Oxide

Vanadium kommt in seinen Verbindungen mit Sauerstoff in den Oxidationszahlen +II bis +V vor, wobei die wichtigsten und stabilsten +IV und +V sind. Das an Sauerstoff thermodynamisch stabile Oxid ist Divanadiumpentoxid V_2O_5 . In der Kristallstruktur von V_2O_5 ist jedes Vanadiumatom von fünf Sauerstoffatomen verzerrt-quadratisch pyramidal umgeben (siehe Abbildung 2.4). Die über ecken- und kantenverknüpften Koordinationspolyeder bilden Schichten aus, welche über lange Vanadium-Sauerstoffbindungen schwach miteinander verbunden sind. Somit kann jedes Vanadiumatom als von sechs Sauerstoffatomen verzerrt oktaedrisch umgeben gesehen werden, wodurch ein dreidimensionales verzerrtes Netzwerk entsteht.^[37]

Neben V_2O_5 sind Suboxide der allgemeinen Zusammensetzung V_nO_{2n+1} für die Katalyse interessant. Diese bilden sich durch reversible Abgabe von Sauerstoff unter Hitze. Die Struktur dieser Suboxide leitet sich durch Scherung des Kristallgitters V_2O_5 ab.^[37]

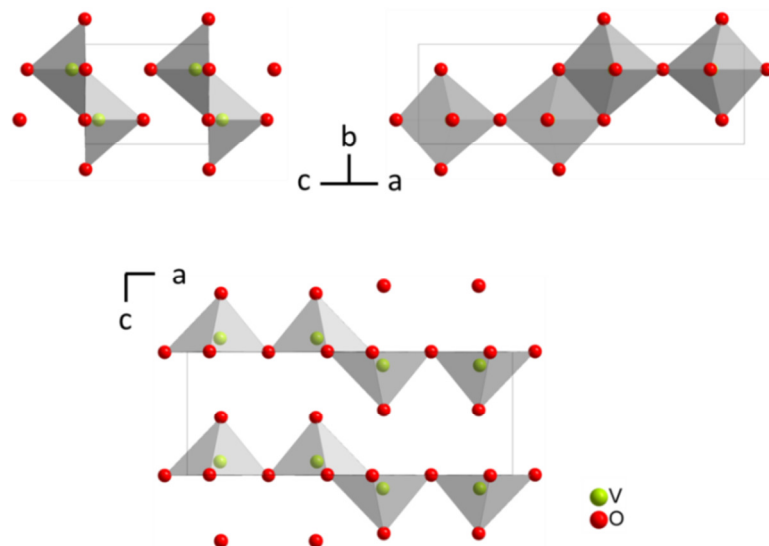


Abbildung 2.4: Struktur von V_2O_5 . Die Abbildung zeigt die verschiedenen Blickwinkel auf die Struktur.^[38]
(Abbildung erstellt mit der Software Diamond^[39])

Molybdän kommt in den Oxidationsstufen +II bis +VI vor. Das unter oxidativen Bedingungen beständige ist +VI. In Molybdäntrioxid MoO_3 ist jedes Molybdänatom verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Je nach Verknüpfung dieser Oktaeder können verschiedene Phasen ausgebildet werden. In der farblosen α -Modifikation sind sie innerhalb einer Schicht über *cis*-gelegene Kanten zu Zickzack-Ketten verknüpft. Durch *trans*-ständige Eckenverknüpfungen der Schichten untereinander wird eine Schichtstruktur ausgebildet. Die gelbe β -Modifikation besitzt eine Rheniumtrioxid analoge Struktur, welche sich durch ausschließlich eckenverknüpfte Oktaeder auszeichnet. Neben diesen Oxiden kann Molybdän Suboxide der allgemeinen Zusammensetzung Mo_nO_{3n-1} ausbilden. Diese als Magneliphasen bekannten nicht stöchiometrischen Oxide lassen sich durch Scherung der Kristallgitter von β - MoO_3 ableiten. Die erhaltenen Schichtstrukturen verfügen sowohl über ecken- als auch kantenverknüpfte Oktaeder. Im Vergleich zu den stöchiometrischen Oxiden weisen sie ein geringeres Sauerstoff-Metall-Verhältnis und somit ein geringer geladenes Anionenteilgitter auf. Der Ladungsausgleich erfolgt über die Substitution einer entsprechenden Anzahl von $Mo(VI)$ durch $Mo(V)$. Hierdurch treten neben MoO_6 -Oktaedern noch weitere Polyeder wie etwa MoO_4 -Tetraeder (siehe Abbildung 2.5) oder pentagonale MoO_7 -Bipyramiden auf (siehe Abbildung 2.6).^[37]

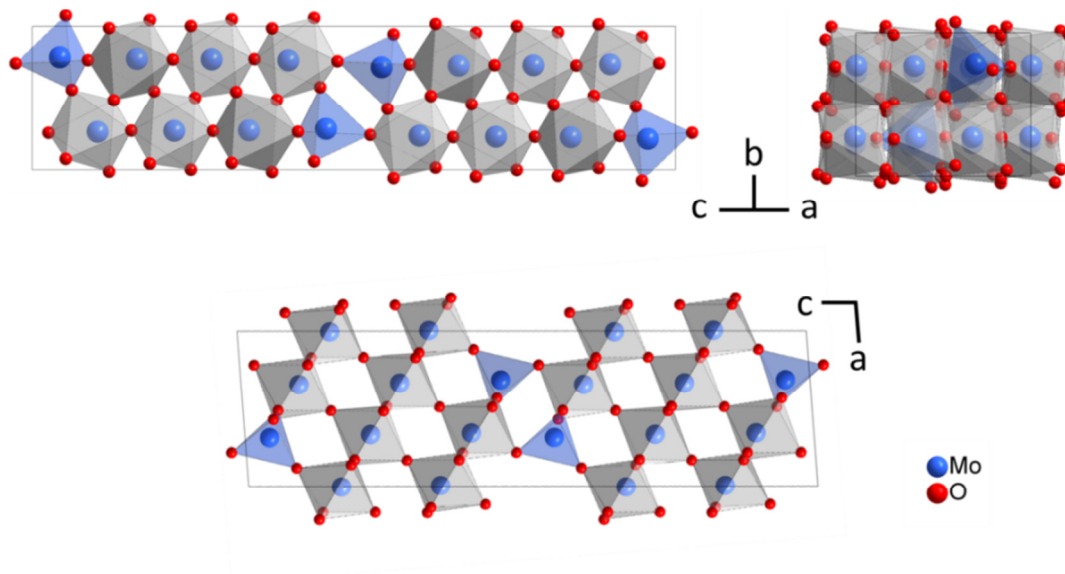


Abbildung 2.5: Struktur von Mo_4O_{11} . Die Abbildung zeigt die verschiedenen Blickwinkel auf die Struktur.^[40]
(Abbildung erstellt mit der Software Diamond^[39])

Je nach Art der Verknüpfung der Polyeder können, wie in Mo_5O_{14} (Abbildung 2.6), drei-, vier-, fünf- oder sechseckige Kanäle entlang der c-Achse ausgebildet werden.

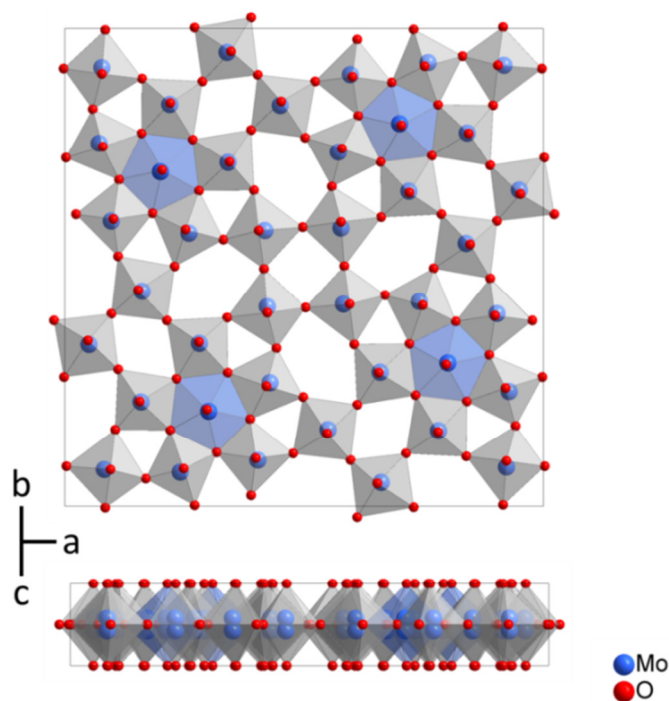


Abbildung 2.6: Struktur von Mo_5O_{14} . Die Abbildung zeigt die verschiedenen Blickwinkel auf die Struktur.^[41, 42]
(Abbildung erstellt mit der Software Diamond^[39])

Wolfram zählt wie Molybdän zur Chromgruppe. Daher kommt es in den gleichen Oxidationsstufen vor. Analog zu Molybdän bildet es WO_3 Oxide im Rheniumtrioxid-Typ sowie Suboxide der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ aus.^[37] Weiterhin haben die Kationen von Molybdän und Wolfram, bedingt durch die Lanthanoidenkontraktion, ähnliche Ionenradien, wodurch eine isomorphe Substitution von Molybdän durch Wolfram ermöglicht wird.^[43] Durch solche Substitutionen können die metastabilen Suboxide von Molybdän stabilisiert werden, was ihren Einsatz als Katalysatoren in der Chemischen Industrie ermöglicht.^[42, 44-47]

2.2.2. Aktive Strukturen bei der Acroleinoxidation

Als aktive Strukturen bei der Acroleinoxidation werden in der Literatur unterschiedliche metastabile Tieftemperaturphasen diskutiert. Neben $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$ und $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$, welche isotyp zu den bereits erwähnten Suboxiden von Mo_4O_{11} und Mo_5O_{14} sind (vgl. Kapitel 2.2.1), sind dies eine Reihe von nicht stöchiometrischen Oxiden der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{MoV})\text{O}_x$, die sich durch die unterschiedliche Verknüpfung von $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]$ -Einheiten unterscheiden.^[26, 28, 31, 36, 48-50] Die Komposition der Katalysatoren, bedingt durch Metallzusätze oder verwendete Trägermaterialien, sowie das optimale Verhältnis der redoxaktiven Metalle Molybdän und Vanadium, welches zwischen 4:1 und 3:1 schwankt, variiert hierbei je nach Autor.^[24-27, 33, 35, 48, 50, 51]

So ist nach ANDRUSHKEVICH et al. die $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$ -Phase für die katalytische Performance in der Acroleinoxidation verantwortlich.^[28] Die Selektivität der Partialoxidation wird hierbei mit dem V^{IV} -Anteil des Katalysators verknüpft, da die beste Selektivität mit einem Katalysator, bei welchem 90 % des vorhandenen Vanadiums als V^{IV} vorliegen, erreicht wird.^[35]

Die Arbeitsgruppe um SCHLÖGL hingegen postuliert in eine amorphe Matrix eingebettetes, nanokristallines $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ als katalytisch aktive Phase.^[50] Wobei die untersuchten Katalysatoren in ihren aktiven und selektiven Zuständen, ähnlich wie bei ANDRUSHKEVICH^[28], partiell reduziert vorliegen. Vanadium soll zum einen für eine Stabilisierung der metastabilen Mo_5O_{14} -Phase verantwortlich sein, da sich diese unter Reaktionsbedingungen sonst zu den thermodynamisch stabilen Phasen MoO_3 und MoO_2 zersetzen würde.^[24, 31, 41, 46] Zum anderen sollen durch die Substitution von Mo^{VI} durch V^{IV} Gittersauerstoffdefekte erzeugt werden. Bedingt durch den erforderlichen Ladungsausgleich entstünde so eine zusätzliche Asymmetrie im Festkörper, wodurch der Wechsel zwischen Kanten- und Eckenverknüpfung der Metall-Sauerstoff-Oktaeder entgegen einer weitläufigen Scherung der Kristallstruktur begünstigt sein

soll. Mit diesem Wechsel zwischen Ecken- und Kantenverknüpfung erklären die Autoren die gesteigerte Redoxaktivität des untersuchten Katalysators.^[31, 50, 52]

Die Bedeutung von Defektstrukturen wird durch die Arbeiten von RESSLER et al. bekräftigt. Auf Basis von Reduktionsexperimenten mit Wasserstoff schließen sie die Beteiligung von kristallographisch definierten, nicht stöchiometrischen Oxiden aus.^[53] Den Autoren zufolge wird Mo_4O_{11} nicht als Zwischenprodukt bei der Reduktion von MoO_3 zu MoO_2 gebildet, sondern in einer parallel verlaufenden Reaktion oberhalb von 425 °C. Hieraus schließen sie, dass vor allem Sauerstoffleerstellen und Defektstrukturen die katalytische Aktivität fördern.^[52, 54] In einer späteren Arbeit bezeichnen die Autoren die für katalytische Aktivität verantwortlichen „Defekte“ als $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ -artig.^[55]

UEDA et al. hingegen sehen kristalline $(\text{MoV})\text{O}_x$ -Phasen als aktive Strukturen. In ihren Arbeiten stellen sie über eine hydrothermale Syntheseroute gezielt verschiedene Mo_3VO_x -Mischoxide her und untersuchen diese auf ihre Aktivität.^[56, 57] So vergleicht CHEN tetragonales mit trigonalem, orthorhombischen und amorphen Mo_3VO_x .^[58] Die beste katalytische Aktivität erzielen hierbei das trigonale und das orthorhombische Mischoxid, welches den Autoren^[59, 60] zufolge als isostrukturell zur M1 Phase, die als aktive Phase der Propenoxidation gilt, zu sehen ist.^[49, 61] Die Aktivität der kristallinen $(\text{MoV})\text{O}_x$ -Mischoxide führen die Autoren auf die Ausbildung kanalartiger Strukturen, durch unterschiedliche Verknüpfung von $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]$ -Einheiten, zurück. Wobei insbesondere eine heptagonale Kanalform mit ihren verschiedenen Sauerstoffspezies als Schlüsselkomponente für die katalytische Aktivität diskutiert wird.^[48, 57]

Neben den vorgestellten und als aktive Phasen diskutierten Mo/V-Mischoxiden sind insbesondere von den Arbeitsgruppen UEDA als auch SCHLÖGL Mo/V/W-Mischoxide literaturbekannt.^[26, 50] Wobei die Dotierung der Mischoxide mit Wolfram, unabhängig von der diskutierten Struktur, in einer Steigerung der katalytischen Aktivität resultiert.^[26, 45, 62, 63]

QUI et al. bezeichnen $\text{Mo(W)}_3\text{VO}_x$, in orthorhombischer oder trigonaler Elementarzelle, als aktive Phase der Acroleinoxidation von Mo/V-Mischoxiden.^[26] Wohingegen MESTL, DIETERLE und OVSISTER eine $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$ -Phase als aktive bezeichnen. Den Autoren zufolge sprechen die im Vergleich zu reinem Mo_5O_{14} veränderten Gitterkonstanten für die Bildung einer $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$ -Phase, wobei sowohl Vanadium als auch Wolfram als Strukturpromotoren wirken.^[5, 23, 24, 31] Dass Wolfram ein reiner Strukturpromotor ist, wurde von SCHIMANKE et al. bestätigt. Durch XAS-Messungen zeigten sie, dass Wolfram an den Redoxprozessen nicht teilnimmt. Die ausschließlich eckenverknüpften WO_6 -Oktaeder sollen einer Agglomeration zu kantenverknüpften Metall-Sauerstoff-Oktaedern entgegen wirken, was sich in einer höheren Temperaturstabilität widerspiegelt. Zusätzlich wird so eine hohe Beweglichkeit der Metall-

Sauerstoff-Oktaeder in kleinen Domänen erreicht, wodurch eine höhere Redoxaktivität erzielt wird.^[50] Dies deckt sich mit den Ergebnissen von RÖDEL et al., wonach die Mo₅O₁₄-Phase nur durch den Zusatz von Wolfram unter sowohl oxidierenden als auch reduzierenden Bedingungen stabil sein soll. Ohne Wolfram würde bei oxidierenden Bedingungen eine irreversible Umwandlung zu MoO₃ stattfinden.^[44] Allerdings hat ein zu hoher Anteil an Wolfram eine Segregation von katalytisch inaktiven WO₃-Domänen zur Folge, was einer Verdünnung des katalytisch aktiven Materials gleich kommt.^[32]

Obwohl eine Vielzahl an Vorschlägen für die aktive Phase der Acroleinoxidation existiert, ist diese bislang nicht eindeutig bekannt. Allerdings haben alle vorgestellten Strukturen die Ausbildung von Kanälen verschiedener Geometrien entlang der c-Achse gemeinsam.

2.3. Partialoxidationen an Mischoxiden – mechanistische Konzepte

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Selektivoxidationen von Acrolein und Methacrolein an Mo/V/W-Mischoxiden vergleichend untersucht werden, wobei ein zentraler Aspekt auf der Beteiligung sowie der Dynamik des Katalysatorsauerstoffs liegt. Die einzelnen Reaktionsschritte der Acroleinoxidation sind bislang nicht vollständig aufgeklärt, jedoch existiert eine Reihe von Konzepten über die Reaktionsintermediate, Oberflächenspezies sowie –zustände, welche im Folgenden vorgestellt werden.

2.3.1. Allgemeine Konzepte

Heterogen katalysierte Oxidationen an Übergangsmetalloxidkatalysatoren werden allgemein mit dem sog. Mars-van Krevelen Mechanismus beschrieben.^[64] Dieser, ursprünglich für die Oxidation von Aromaten an Vanadiumoxid-Katalysatoren aufgestellt, lässt sich formal in zwei Teilschritte gliedern. Im ersten Schritt wird das Edukt R nach erfolgter Chemisorption auf der Katalysatoroberfläche durch dessen Gittersauerstoff oxidiert. Das gebildete Oxidationsprodukt R-O desorbiert und hinterlässt den teilweise reduzierten Katalysator, welcher auf seiner Oberfläche nun eine Sauerstoffleerstelle aufweist. Diese Leerstelle wird im zweiten Schritt des Mechanismus mittels Sauerstoff aus der Gasphase geschlossen (Abbildung 2.7).

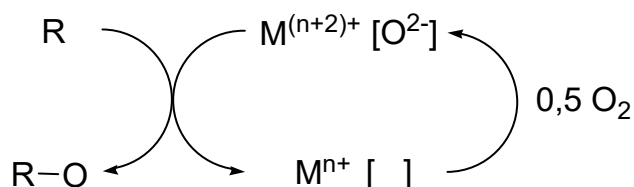


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Mars-van Krevelen Mechanismus.^[64]

Die beiden Teilschritte, Reduktion und Oxidation des Katalysators, können demnach sowohl zeitlich als auch örtlich voneinander getrennt ablaufen. Nach diesem sehr einfachen Modell kann das Edukt auch ohne Anwesenheit von Gasphasensauerstoff oxidiert werden, wobei der limitierende Faktor der Reaktion dann der im Festkörper vorhandene und ausbaubare Sauerstoff ist.^[25, 65, 66]

Der im Mars-van Krevelen Mechanismus beschriebene Gittersauerstoff (O^{2-}) wird in der Literatur^[67-69] als nukleophiler Sauerstoff beschrieben, welcher für die Selektivoxidation benötigt wird. Neben dem bereits erwähnten Gittersauerstoff gibt es unter Reaktionsbedingungen weitere Sauerstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche, wie etwa O_{ads} , O^- , O_2^- und O_3^- . Diese Spezies gelten als elektrophil und sollen für die Bildung von Totaloxidationsprodukten verantwortlich sein.^[67]

Weitere allgemein anerkannte Grundprinzipien der heterogen katalysierten Oxidation an Metalloxiden haben GRASSELLI et al. als die sieben Säulen (*7-Pillars*) der Oxidationskatalyse beschrieben.^[68, 70, 71] Den Autoren zufolge muss ein geeigneter Katalysator neben ausbaubarem Gittersauerstoff (*lattice oxygen*) auch über eine optimale Stärke der Metall-Sauerstoffbindung (*metall-oxygen bond*) verfügen. Je schwächer diese Bindung ist, desto weniger selektiv verläuft die Reaktion. Während eine zu starke Bindung in einem inaktiven Katalysator resultiert. Zudem muss die Wirtsstruktur (*host structure*) der aktiven Phase in der Lage sein, die, durch den Ausbau von Gittersauerstoff entstandenen, Sauerstoffleerstellen in ausreichender Anzahl unterzubringen ohne zu kollabieren. Überdies sollen ein schneller Elektronentransport sowie die Diffusion von Leerstellen und Gittersauerstoff möglich sein. Geeignete Katalysatoren zeichnen sich weiterhin durch eine hohe Redoxaktivität (*redox*) aus, da sie nicht nur den Gittersauerstoff für die Oxidation des Substrates bereitstellen, sondern auch Gasphasensauerstoff aufnehmen und reduzieren müssen.^[68] Da vor der eigentlichen Oxidation des Substrates weitere Aufgaben erfüllt werden müssen, wie etwa die Chemisorption, die H-Abstraktion oder die O-Insertion, müssen sie über multifunktionale Aktivzentren (*multifunctionality of active sites*) verfügen.^[68, 72] Auch die Anordnung der Gittersauerstoffe auf

der Katalysatoroberfläche ist ausschlaggebend für den Verlauf der Reaktion. So bedarf es einer Isolation der Zentren (*site isolation*) für eine selektiv verlaufende Oxidation. Im Falle der Propenoxidation ist das Vorkommen isolierter Ensemble aus zwei bis fünf Gittersauerstoffen um ein Aktivzentrum eine Bedingung für eine selektiv verlaufende Oxidation.^[68] Die Selektivität kann demnach durch den Reduktionsgrad der Oberfläche, sprich dem Verhältnis von reduzierter zu maximal oxidierte Oberfläche, sowie einer Verdünnung katalytisch inaktiver Phasen beeinflusst werden.^[50, 68, 73] Wobei sich die Reduktion nicht nur auf die Oberfläche des Katalysators beschränkt, da auch der Katalysatorbulk unter Reaktionsbedingungen teilreduziert vorliegen kann.^[31, 74] Die letzte der sieben Säulen nach GRASELLI ist die Kooperation verschiedener Phasen (*cooperation of phases*) eines Katalysators.^[68] Hierbei sind die zuvor beschriebenen Anforderungen an einen Katalysator auf verschiedene Phasen verteilt. Beispielsweise erfolgt im Falle der Ammonoxidation von Propen die Partialoxidation an $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, während die Reoxidation an $\beta\text{-FeMoO}_4$ erfolgt.^[75] Allerdings setzt diese Phasenkooperation voraus, dass die Phasen in direktem Kontakt stehen und über ähnliche Gitterkonstanten verfügen. Nur dann kann der Sauerstofftransport (*spill over*) von Donor- zu Akzeptorphase erfolgen, da die potentiellen Oberflächenenergien der Phasen dann ähnlich sind. Der Begriff des *remote-control* Mechanismus wird in der Literatur synonym für solche Phasenkooperationen verwendet.^[63, 74, 76] Als eine spezielle Form des Modells der Phasenkooperation kann das sogenannte *core-shell* bzw. *cherry-like* Modell betrachtet werden.^[23] Hierbei wird der Katalysator in einen Kernbereich sowie eine den Kern umgebende Schale unterteilt. Wobei die Aufgabe des Kerns darin besteht, durch einen schnellen Wechsel der Oxidationsstufen der Metallzentren eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine Ionenbeweglichkeit zu gewährleisten. Während die Schale, bestehend aus strukturell und stöchiometrisch fehlgeordneten Metall-Sauerstoff-Clustern, die Aktivzentren für die Oxidation bereitstellt und deren Defekte die Sauerstoffdiffusion an die und auf der Oberfläche ermöglichen.^[5, 21, 31, 77]

2.3.2. Acroleinoxidation

Für die Partialoxidation von Acrolein an Mischmetalloxiden existieren neben den zuvor vorgestellten allgemeinen Konzepten der Oxidationskatalyse auch mechanistische Vorschläge, welche beispielsweise Angaben zu Oberflächenintermediaten^[7, 35], geschwindigkeitsbestimmenden Schritten^[35, 36], der Beteiligung des Katalysatorsauerstoffs^[7, 66, 78-80] oder dem Einfluss von Wasser^[7, 81-83] machen.

Einer dieser mechanistischen Vorschläge basiert auf IR-Spektroskopischen Untersuchungen an geträgerten Mo/V-Mischoxiden und wurde 1993 von ANDRUSHKEVICH et al. (Abbildung 2.8) publiziert.^[35]

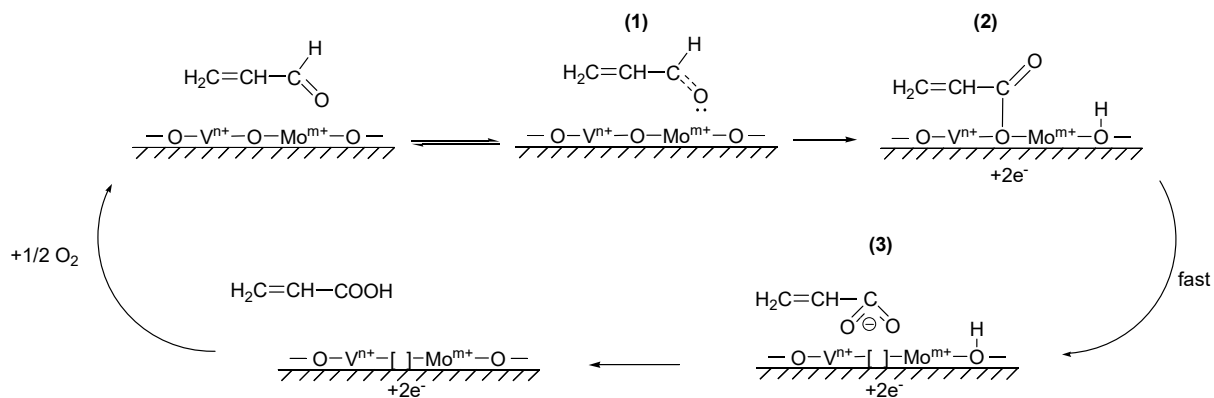


Abbildung 2.8: Reaktionsmechanismus der Selektivoxidation von Acrolein an geträgerten Mo/V-Oxiden basierend auf IR-Spektroskopischen Untersuchungen nach ANDRUSHKEVICH.^[35] Die nummerierten Oberflächenintermediate (1) – (3) wurden spektroskopisch nachgewiesen.

Das postulierte Reaktionsnetz beginnt mit einer Anlagerung von Acrolein an hochgeladene Molybdänkationen (1). Woraufhin die Carbonylgruppe deprotoniert wird und ein Angriff eines nukleophilen Oberflächensauerstoffs, unter Ausbildung des Intermediates (2), folgt. Die sich anschließende Reaktion zu einem symmetrischen Acrylatkomplex (3) erfolgt schnell. Die Autoren konnten die beteiligten Oberflächenspezies nicht nur identifizieren sondern auch deren Umwandlung von (1) in (3) verfolgen. Der Acrylatkomplex (3) seinerseits kann anschließend entweder durch Protonierung in die freie Säure überführt werden^[35], oder durch einen C-C-Bindungsbruch zu CO₂ und einem organischen Rest zerfallen, welcher schließlich ebenfalls zu Totaloxidationsprodukten umgesetzt wird. Wobei der Reaktionsweg von der Oxidationsstufe des Vanadiums abhängt. An V(IV) gebundene Acrylatkomplexe sind lediglich schwach gebunden und desorbieren somit leicht, während die Komplexe, welche an V(V) gebunden sind, aufgrund stärkerer Wechselwirkungen in die Totaloxidationsprodukte zersetzt werden.^[84] Den Autoren zufolge ist die Desorption der gebildeten Säure der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Mechanismus.^[35]

TICHY hingegen beobachtete einen Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes oberhalb von 300 °C. So soll die Reoxidation der Leerstellen durch Gasphasensauerstoff ab dieser Temperatur geschwindigkeitsbestimmend sein. AL'KAEVA bestätigt dies und begründet die Annahme mit einer zunehmenden Mobilität der Sauerstoffe durch den Bulk.^[85, 86]

Unter Weiterentwicklung der von OTT^[87] gewonnenen Erkenntnisse konnte KAMPE auf Basis von Isotopenaustauschexperimenten mit $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ sog. SSITKA-Experimenten (*Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis*) in Kombination mit mathematischen Modellierungen den in Abbildung 2.9 gezeigten Mechanismus entwickeln. Als aktives Zentrum beschreibt KAMPE eine Metall-Sauerstoffspezies, welche in direkter Nachbarschaft eine Sauerstoffleerstelle aufweist, an welcher Acrolein unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Intermediates **(1)** adsorbieren kann. Da die Adsorption reversibel verläuft, wird so ein Austausch des Carbonylsauerstoffs von Acrolein mit dem Oberflächensauerstoff des Katalysators ermöglicht.^[66]

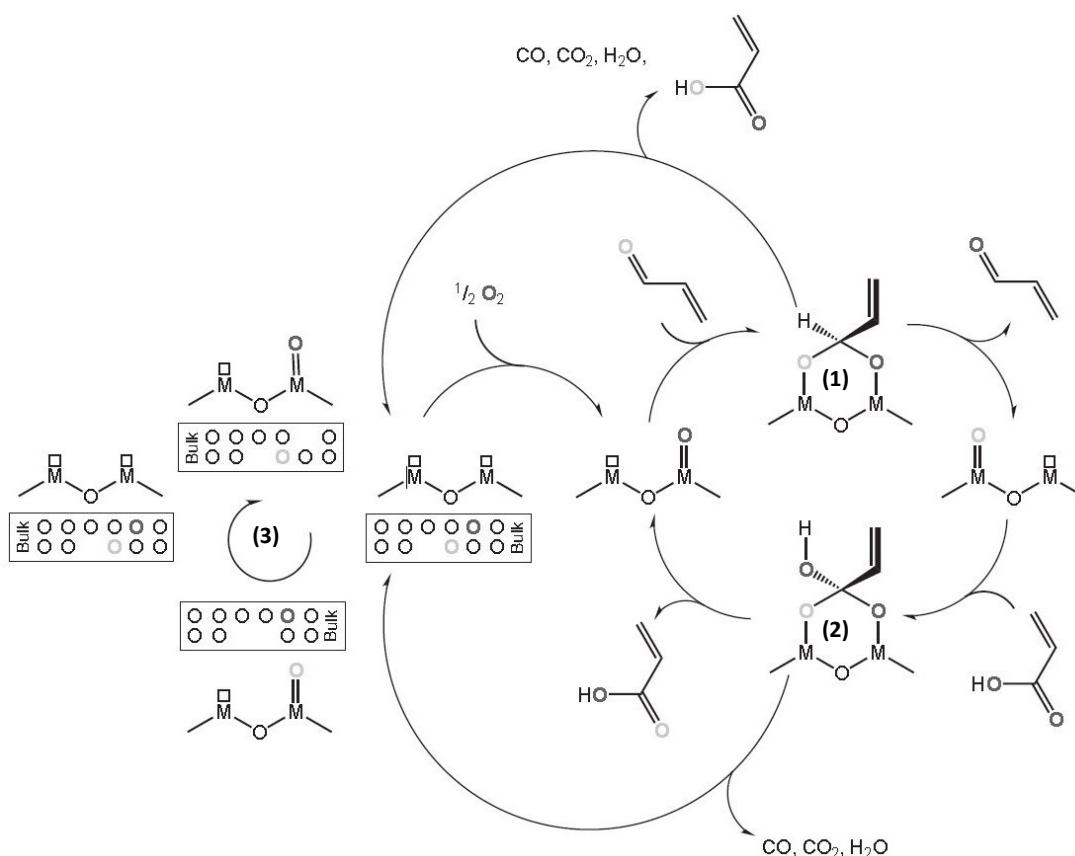


Abbildung 2.9: Von KAMPE et al. postulierter Mechanismus der Acroleinoxidation an Mo/V/W-Mischoxiden unter Ausbildung des Oberflächenintermediates **(1)** bzw. **(2)** und Berücksichtigung der Sauerstoffdiffusion im Festkörper **(3)**.^[66]

Nach KAMPE kann nicht nur der Aldehyd sondern auch die Säure, unter Ausbildung einer solchen Oberflächenspezies **(2)**, ihre Sauerstoffe mit dem Katalysator tauschen. Der

Katalysatorbulk (3) ist den Autoren zufolge wesentlich an der Reoxidation der aktiven Zentren beteiligt und dient weiterhin als Sauerstoffreservoir.^[66]

ENDRES^[82] hat den Mechanismus von KAMPE^[66] um den Wassereinfluss erweitert. Gestützt durch SSITKA-Experimente mit H_2^{16}O mit H_2^{18}O konnte sie zeigen, dass auch Wasser seinen Sauerstoff mit der Katalysatoroberfläche, durch ein schnelles Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht unter Ausbildung von Hydroxylgruppen, tauschen kann. Somit kann der ursprünglich aus dem Wasser stammende Sauerstoff letztendlich sowohl in Acrolein als auch in Acrylsäure eingebaut werden.^[81]

An dieser Stelle sei erwähnt, dass der positive Effekt von Wasser bei zahlreichen Oxidationen literaturbekannt ist, die exakten Wirkmechanismen dahinter allerdings unterschiedlich diskutiert werden.^[15, 21, 81, 82, 88-92] Zum einen soll Wasser, aufgrund seiner hohen Wärmekapazität, die Aktivzentren vor Überhitzung schützen. Zum anderen soll Wasser die Desorption von adsorbierten Oberflächenspezies erleichtern.^[83] Weiterhin soll Wasser vor einer Vercokung der Katalysatoroberfläche schützen. Eine detaillierte Ausführung dieser Postulate kann der angegebenen Literatur entnommen werden.

Die Arbeit von VOGEL et al. vereint die zentralen Aussagen von KAMPE^[93] und ENDRES^[82] mit weiteren Arbeiten^[15, 91, 92, 94] in einem Mechanismus (Abbildung 2.10).^[7]

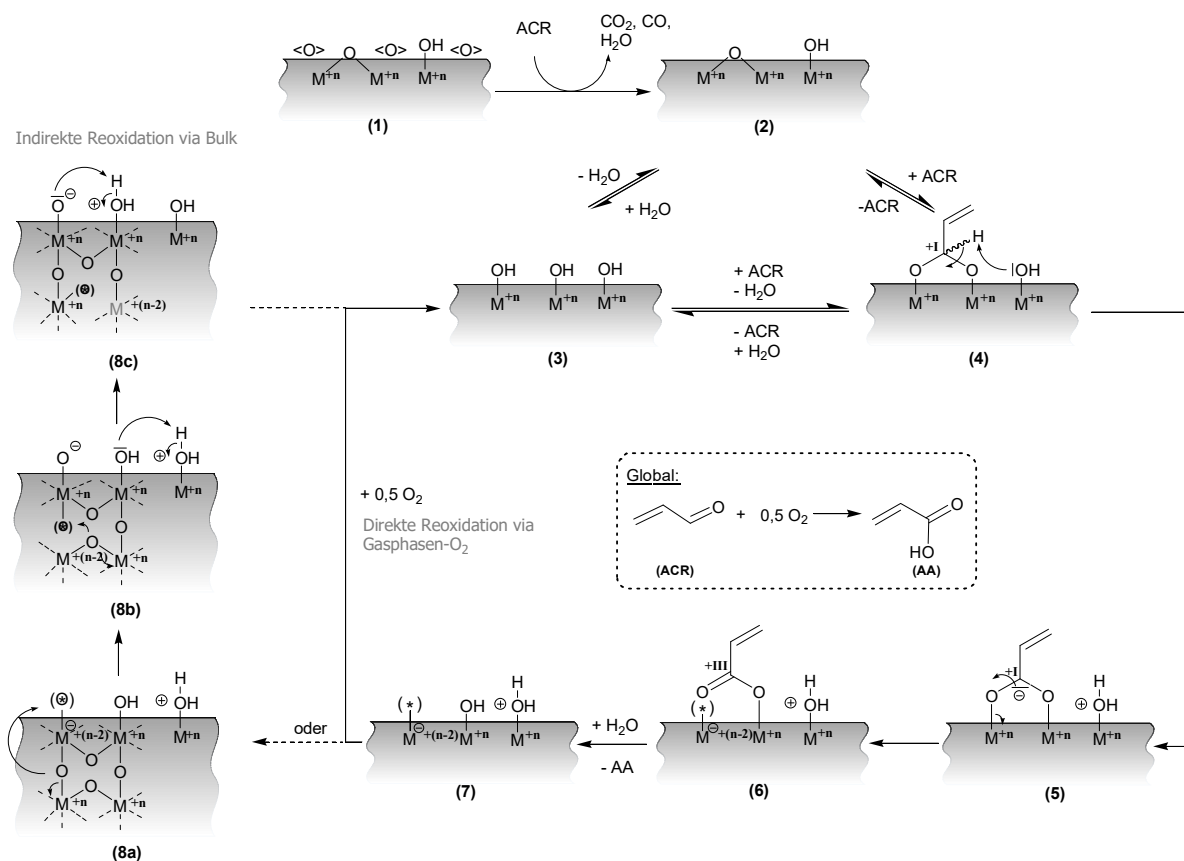


Abbildung 2.10: Erweiterter Mechanismus der Acroleinoxidation an Mischoxiden nach VOGEL et al..^[7]

Zu Beginn des Katalysezyklus ist die Katalysatoroberfläche mit verschiedenen Sauerstoffspezies bedeckt (1), wodurch Totaloxidaionsprodukte gebildet werden können.^[65, 95] Im stationären Zustand hingegen (2) liegt die Katalysatoroberfläche teilreduziert vor und der Katalysator ist hoch selektiv. Der Reduktionsgrad der Oberfläche ist demnach von entscheidender Bedeutung für eine selektiv verlaufende Acroleinoxidation.^[7, 51, 95, 96] In Anwesenheit von Wasserdampf bilden sich aus einem metallüberbrückenden Sauerstoff zwei Hydroxylgruppen (3).^[81, 91] An welchem Acrolein, unter Abspaltung von Wasser, ebenso wie an den Zentren in (2) adsorbieren kann. Der adsorbierte Aldehyd bildet, unabhängig von der Adsorptionsstelle, das von KAMPE^[93] postulierte Oberflächenintermediat (4). Bestätigt wird das postulierte Intermediat durch Hinweise aus DRIFTS-Untersuchungen.^[7, 91] Nach der sich anschließenden H-Abstraktion (5) folgt die eigentliche Oxidation und die Bildung eines Oberflächenacrylates (6).^[7] In Anwesenheit von Wasser desorbiert dieses von der Oberfläche und hinterlässt eine Leerstelle auf der Katalysatoroberfläche (7). Der Katalysezyklus schließt sich folglich durch die Reoxidation dieser Leerstelle. Prinzipiell kann dies, wie auch bei KAMPE^[93] in Anlehnung an den Mars-van Krevelen Mechanismus (vgl. Kapitel 2.3.1), entweder direkt über Gasphasensauerstoff oder durch Bulksauerstoff erfolgen.^[7]

MENNING postuliert für die Selektivoxidation von Methacrolein an Mischoxidkatalysatoren formal den gleichen Mechanismus wie VOGEL et al. für Acrolein.^[7, 15] Da sowohl in Sauerstoff- als auch in Wasser-SSITKA-Experimenten mit Methacrolein^[15, 97] qualitativ die gleichen Ergebnisse wie mit Acrolein erhalten werden, folgert MENNING dass auch Methacrolein seinen Sauerstoff über ein sechsgliedriges Oberflächenintermediat mit dem Katalysator tauschen kann.^[15] Weiterhin konnte MENNING durch Co-Dosierungsexperimente, sprich simultaner Dosierung beider Aldehyde, den Einfluss des Oberflächenreduktionsgrades bei der Methacroleinoxidation verdeutlichen.^[15] Die erhöhte Selektivität für Methacrylsäure in diesen Experimenten führt MENNING auf eine durch Umsetzung von Acrolein stärker reduzierte Oberfläche als dies in Experimenten mit nur Methacrolein der Fall wäre zurück. Auch BÖHNKE sieht im Reduktionsgrad der Katalysatoroberfläche einen entscheidenden Unterschied zu Acrolein. Aus Sorptionsmessungen folgert er, dass dieser unter Methacrolein deutlich niedriger ist als bei vergleichbaren Experimenten mit Acrolein.^[98] Ihm zufolge stehen, aufgrund der höheren Aktivierungsenergie der weniger reduzierten Oberfläche, somit insgesamt weniger Sauerstoffe für die Oxidation von Methacrolein zur Verfügung. Durch die Ausbildung von Kohlenstoffdepositen soll dies zusätzlich verstärkt werden.^[98] Kohlenstoffdeposite bzw. Coke-Spezies sind auch nach MENNING und FEHLINGS für eine zusätzliche Erniedrigung der Aktivität verantwortlich.^[15, 97] Im Rahmen von Aldehydaustauschexperimenten konnte eine signifikant reduzierte Aktivität des Katalysators gegenüber Acrolein nach einer vorhergehenden Methacroleinumsetzung beobachtet werden.^[15]

Ein weiterer Grund für die schlechtere katalytische Aktivität gegenüber Methacrolein ist nach BÖHLING, dass Methacrolein, analog zu Propen, unter Abstraktion eines Protons der Methylgruppe in ein Allylanion überführt wird, welches wiederum stark an Mo(VI) gebunden ist. Diese Spezies desorbiert nicht von der Oberfläche, sondern wird anschließend zu den Totaloxidationsprodukten umgesetzt. Da Acrolein über keine entsprechenden Protonen verfügt, sieht BÖHLING hierin die schlechtere Performance begründet (Abbildung 2.10).^[94]

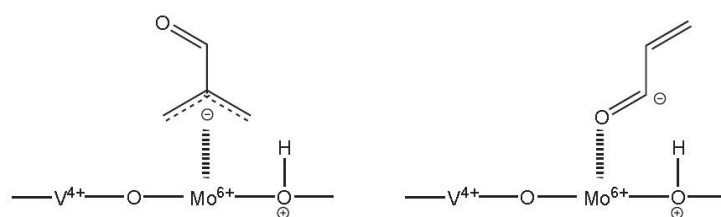


Abbildung 2.11: Oberflächenspezies von Methacrolein (links) und Acrolein (rechts) nach BÖHLING.^[94]

Im Widerspruch hierzu stehen die Ergebnisse der DRIFTS-Messungen von KRAUß welcher keinen Hinweis auf die von BÖHLING postulierte allylische Spezies finden konnte, allerdings sowohl Methacrolein als auch Methacrylsäure als adsorbierte Spezies auf der Oberfläche des Katalysators nachwies.^[99]

Nach BÖHNKE adsorbiert Methacrylsäure stärker als Acrylsäure auf der Katalysatoroberfläche, was zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der Folgeoxidation führt.^[8, 9, 98] MENNING sieht hierin, neben der Bildung von Coke, ebenfalls eine der Hauptursachen für die signifikant schlechtere Performance der Mischoxidkatalysatoren gegenüber Methacrolein.^[15] Weiterhin postuliert sie, dass die Verweildauer des sechsgliedrigen Oberflächenintermediates sowie die Vercokung des Katalysators entscheidend von der Sauerstoffdichte an der Katalysatoroberfläche beeinflusst werden.^[15]

Für beide Partialoxidationen wird dem Reduktionsgrad der Katalysatoroberfläche somit eine Schlüsselrolle für eine selektiv verlaufende Oxidation zugeschrieben.^[7, 15] Dies wiederum verdeutlicht die Rolle des Bulks, da dieser die Oberfläche reoxidieren kann und somit unmittelbaren Einfluss auf den Reduktionsgrad hat. Die Sauerstoffmobilität durch den Katalysator hat direkten Einfluss auf die ablaufende Oberflächenreaktion.^[31, 35, 36, 94, 100-104] Daher soll in der vorliegenden Arbeit die Dynamik des Katalysatorsauerstoffs in den beiden Partialoxidationen näher untersucht werden.

2.4. Transport von Bulksauerstoff

Die generelle Beteiligung des Bulksauerstoffs an den Redoxprozessen wurde sowohl für die Oxidation von Acrolein als auch Methacrolein durch Experimente mit isotonenmarkiertem Sauerstoff nachgewiesen.^[7, 15, 66, 78, 81, 97, 103-105] Welche Quantität diese Beteiligung haben kann wurde insbesondere mit SSITKA-Experimenten gezeigt. Bei diesen Experimenten wird im stationären Betrieb $^{16}\text{O}_2$ durch $^{18}\text{O}_2$ ausgetauscht. Nach dem Sauerstofftausch sind die einzig verbleibenden ^{16}O -Quellen der Aldehyd selbst sowie der Katalysatorsauerstoff. Über eine Bilanzierung des eingetragenen Aldehydsauerstoffs zu den ausgetragenen ^{16}O -haltigen Komponenten können so die Menge an ^{16}O , welche aus dem Katalysator stammen, ermittelt werden. In der Literatur^[93] wird diese Größe veranschaulicht indem sie gegen die im Katalysator enthaltene bzw. unter reduktiven Bedingungen maximal ausbaubare Menge Sauerstoff referenziert wird. So sind nach KAMPE, unter den gewählten Versuchsbedingungen, etwa 30 Schichten des Katalysators an den Redoxprozessen beteiligt.^[93] Dass prinzipiell sogar der gesamte Sauerstoff eines Festkörpers an diesen Prozessen teilnimmt und somit während der Reaktion vollständig ausgetauscht werden kann, haben KEULKS et al. für die

Propenoxidation an Bi/Mo-Mischoxiden gezeigt.^[106, 107] Somit kann der Katalysatorbulk als Sauerstoffreservoir für selektiven, nukleophilen Gittersauerstoff angesehen werden.^[31, 50, 69]

Für den eigentlichen Transport der Sauerstoffanionen bzw. die Diffusion durch den Katalysator gibt es verschiedene Vorstellungen. So soll dieser beispielsweise durch den Wechsel von Ecken- zu Kantenverknüpfung der Metall-Sauerstoffoktaeder erfolgen (vgl. Kapitel 2.2.2).^[23, 31, 50, 52] ANDRUSHKEVICH hebt die Bedeutung der Sauerstoffmobilität durch den Katalysator ebenfalls hervor, sieht jedoch in den Defekten des Kristallgitters eine Voraussetzung für die Bulk-O Mobilität.^[35] Zudem soll sich eine schnelle Migration von Sauerstoffanionen durch das Gitter positiv auf die Standzeit eines Katalysators auswirken.^[108] Weiterhin wird die Beweglichkeit der Sauerstoffanionen im Katalysator mit der Anzahl an Sauerstoffleerstellen in Verbindung gesetzt.^[34, 67, 68, 71, 77, 109]

Dies wird auch durch die Arbeiten von KÜHN et al. bestätigt.^[110] Durch die gezielte Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff in (MoV)₅O₁₄-Oxiden erhöhten die Autoren die Anzahl der Sauerstoffleerstellen im Gitter und beobachteten gleichzeitig eine Zunahme der Elektronenleitfähigkeit. Diese dient, da es sich bei den oxidischen Materialien um Halbleiter handelt, als Indikator für die O²⁻ Beweglichkeit.

In Reduktionsexperimenten mit Wasserstoff bzw. Kohlenstoffmonoxid an MgO konnten OVSITSER et al. ähnliches feststellen. Den Autoren zufolge wurde eine Zunahme der Sauerstoffbeweglichkeit in Abhängigkeit des Reduktionsgrades, also der Anzahl an Sauerstoffleerstellen an der Katalysatoroberfläche, beobachtet.^[102] Weiterhin ermittelten sie unterschiedliche Diffusionsraten in Abhängigkeit des verwendeten Reduktionsmittels.^[101, 102, 109]

Dies verdeutlicht die Problematik bei der Untersuchung solcher Transport- bzw. Diffusionsprozesse im Bulk. So werden in der Literatur häufig Modell-Sondenmoleküle verwendet, die mit dem eigentlich untersuchten Molekül wenig gemeinsam haben. Zum anderen verlaufen viele dieser Experimente im Hochvakuum oder bei Temperaturen jenseits der eigentlichen Prozesstemperatur.^[102]

Eine weitere Möglichkeit den Transport von Sauerstoff zu untersuchen bieten transiente Versuchstechniken wie beispielsweise die von BÖHLING et al. durchgeführten konzentrationsprogrammierten Pulsreduktionen.^[95] Da bei diesen Experimenten sowohl das verwendete Reduktionsmittel als auch der untersuchte Temperaturbereich mit dem industriellen Prozess identisch sind, können so unter prozessnahen Bedingungen

Informationen über den Sauerstofftransport in den verwendeten oxidischen Katalysatoren erhalten werden.

2.5. Transiente Versuchstechniken

Transiente Techniken basieren auf der provozierten Störung eines sich in einem stationären Zustand befindlichen Systems.^[111] Diese Störung erfolgt im Allgemeinen durch die Änderung einer oder mehrerer Prozessvariablen (Temperatur, Konzentration und Druck). Sie erfolgt in der Regel sprunghaft, in Form von Pulsen mit definierter Frequenz oder durch eine stetige Änderungsrate (siehe Abbildung 2.12).

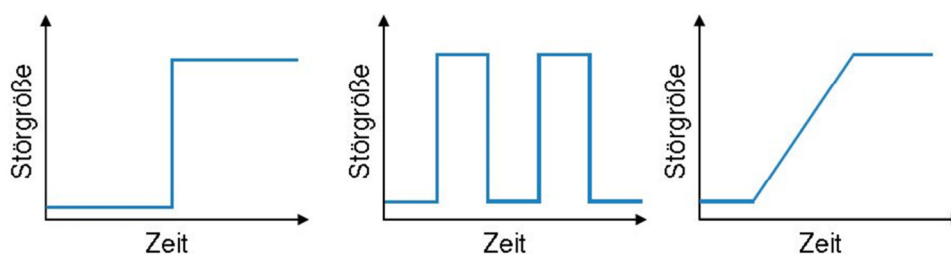


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Störfunktionen bei transienten Methoden: Sprung, Puls / Frequenz bzw. konstante Rate. Gängige Störgrößen sind Temperatur, Konzentration und Druck.

Die Antwort des Systems auf diese Störung bzw. das Einstellen eines neuen stationären Zustandes liefert Einblicke in die Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen, welche unter stationären Bedingungen nicht zugänglich sind.^[112] Da transiente Versuchstechniken, bedingt durch die Reaktionsführung, im Allgemeinen eine hohe Zeitauflösung benötigen, kommt als Analytik hauptsächlich die Massenspektrometrie zum Einsatz.

Zu den am häufigsten angewendeten transienten Methoden zählen temperaturprogrammierte (TP) sowie konzentrationsprogrammierte (CP) Experimente. Eine weitere Differenzierung dieser beiden Klassen erfolgt nach der vorherrschenden Gasphasenzusammensetzung. So lassen sie sich allgemein in Oxidationen (TPO, CPO), Reduktionen (TPR, CPR) und Reaktionen (TPReaktion, CPReaktion) unterteilen.^[112] Als eine spezielle Form der konzentrationsprogrammierten Reaktion gelten Isotopenaustausch-Experimente wie die bereits zuvor erwähnten SSITKA-Experimente (vgl. Kapitel 2.4).^[113]

Im Rahmen dieser Arbeit werden neben temperaturprogrammierten Reaktionen hauptsächlich unterschiedliche konzentrationsprogrammierte Reduktionen angewendet. Beide Methoden werden nachfolgend separat vorgestellt.

2.5.1. Temperaturprogrammierte Reaktionen

Während einer temperaturprogrammierten Reaktion wird der Katalysator von einer Gasmischung durchströmt, dabei wird die Temperatur mit einer definierten Heizrate verändert. Die Antwort des Systems wird in Form von Konzentrationsverläufen bzw. –änderungen als Funktion der Temperatur erhalten. Neben kinetischen Daten können auch reaktionstechnische Kenngrößen wie Umsatz, Selektivität und Ausbeute ermittelt werden. Hierdurch können in relativ kurzer Zeit die interessanten Temperaturbereiche einer Reaktion ermittelt bzw. eingegrenzt werden.^[100] Weiterhin können mitunter Informationen und Einblicke in den Reaktionsmechanismus erhalten werden.^[114]

2.5.2. Konzentrationsprogrammierte Reduktionen

Konzentrationsprogrammierte Experimente ermöglichen die zeitliche Separation von Reduktions- und Oxidationsprozessen, wodurch eine weitgehend isolierte Betrachtung dieser Teilreaktionsschritte unter prozessnahen Bedingungen ermöglicht wird.^[80]

Bei konzentrationsprogrammierten Reduktionen wird der Katalysator entweder sprunghaft oder in Form von Pulsen einer reduzierenden Atmosphäre ausgesetzt. Die hierbei gebildeten Produkte bzw. die zeitliche Abfolge der Detektion dieser, erlaubt Rückschlüsse auf den Mechanismus einer Reaktion.^[96, 115, 116] Weiterhin können unterschiedliche Oberflächenreduktionsgrade provoziert und so eine Korrelation zwischen diesen und der Reaktivität des Katalysatorsystems hergestellt werden.^[65, 73, 95, 117]

3. Aufgabenstellung

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben wird der Oberflächen-Sauerstoffkonzentration von Oxidationskatalysatoren eine entscheidende Rolle in der Selektivoxidation zugesprochen, so auch für die Selektivoxidation von ungesättigten Aldehyden wie Acrolein und Methacrolein.

Die Sauerstoffdynamik von oxidischen Katalysatoren lässt sich prinzipiell mit verschiedenen Methoden und Experimenten untersuchen (vgl. Kapitel 2). Allerdings finden diese Untersuchungen, wie bereits erwähnt, unter Hochvakuum oder bei sehr hohen Temperaturen - sprich dem technischen Prozess sehr fernen Bedingungen - statt. Eine Möglichkeit die Dynamik solcher Materialien unter prozessnahen Bedingungen zu untersuchen bieten transiente Versuchstechniken wie CPR-Puls-Experimente.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Sauerstoff-Dynamik eines geeigneten Modell-Mischoxidkatalysators für die Selektivoxidation von Acrolein mit Hilfe von transienten Versuchstechniken zu studieren.

Zur Erreichung dieser Ziele soll zunächst eine, zur Durchführung sowohl stationärer Experimente als auch diverser transienter Versuchstechniken geeignete, Laborapparatur aufgebaut und automatisiert werden.

Weiterhin sollen anhand von Referenzexperimenten die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen der neuen und der Apparatur aus der Literatur^[15, 91] dargelegt werden. Zu diesem Zweck wird, auf Basis der Arbeiten von MENNING^[15] und PETZOLD^[91], ein geeigneter Modellkatalysator für die Selektivoxidation von Acrolein hergestellt, dessen Performance mit temperaturprogrammierten Reaktionen ermittelt und mit jenen aus der Literatur^[15, 91] verglichen.

Anschließend soll der hergestellte Modellkatalysator charakterisiert und mit Hilfe von konzentrationsprogrammierten Experimenten auf seine Stabilität hin untersucht werden.

Insbesondere mit verschiedenen konzentrationsprogrammierten Pulsexperimenten sollen Rückschlüsse über die Beteiligung und die Dynamik des Katalysatorsauerstoffs gezogen werden. Hierdurch sollen Größen wie die beteiligte Menge an Sauerstoff quantifiziert und der Einfluss des Oberflächensauerstoffs auf die Performance des Katalysators untersucht werden.

Durch den Vergleich ausgewählter Experimente mit Methacrolein als Sondenmolekül sollen dann Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Selektivoxidationen herausgearbeitet sowie mechanistische Konzepte zur Beteiligung des Katalysatorsauerstoffs erarbeitet werden.



4. Experimenteller Teil

Dieses Kapitel befasst sich mit der Vorstellung der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten und automatisierten Apparatur zur Durchführung stationärer und transients Kinetikexperimente (Kapitel 4.1) sowie mit der Herstellung der verwendeten Katalysatoren und den angewendeten Methoden zur Charakterisierung dieser (Kapitel 4.2). Abschließend wird die Durchführung der in der vorliegenden Arbeit angewendeten Experimente (Kapitel 4.3) sowie die Grundlagen zur Auswertung dieser erläutert (Kapitel 4.4).

4.1. Kinetikapparatur

Basierend auf einer Reihe an Vorarbeiten^[15, 82, 91-93, 118] wurde eine Apparatur aufgebaut, mit der sich sowohl stationäre als auch eine Vielzahl von transienten Experimenten realisieren lassen. Im Folgenden wird die Anlage beschrieben.

Die neue Apparatur ist modular aufgebaut und in vier funktionelle Abschnitte unterteilt: das Gasversorgungs-, das Sättiger- und das Reaktormodul mit daran anschließender Analytik. Als Analytik dient, wie in früheren Arbeiten^[15, 82, 91-93, 118] auch, ein Online-Prozess-Massenspektrometer (GAM400, InProcess Instruments). Abbildung 4.1 zeigt, zur besseren Übersicht, ein vereinfachtes Fließbild der neuen Apparatur.

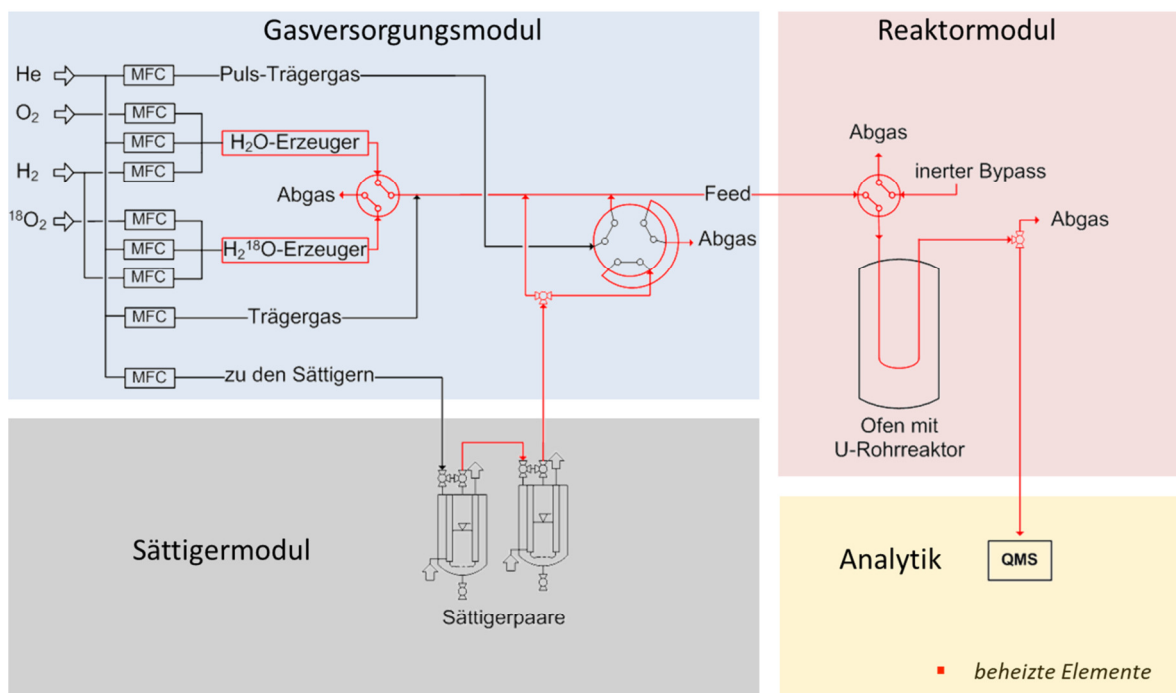


Abbildung 4.1: Vereinfachtes Fließbild der Kinetikapparatur bestehend aus Gasversorgungs-, Sättiger- und Reaktormodul sowie Analytik. MFC: Massendurchflussregler; QMS: Quadrupol-Massenspektrometer

Wie aus Abbildung 4.1 hervorgeht, sind einige Leitungen der Apparatur beheizt. Dies ist notwendig, um ein Auskondensieren von Komponenten wie Wasser, Essigsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure zu verhindern. Somit werden an die verbauten Leitungen und Armaturen neben der Chemikalien- auch Anforderungen an die Temperaturbeständigkeit gestellt. Dies ist speziell bei Hähnen und Armaturen, welche aus einer Vielzahl von beweglichen gegeneinander abgedichteten Komponenten aufgebaut sind, nicht trivial. Deshalb sind alle verbauten Ventile mit Dichtungen aus PEEK oder PCTFE ausgestattet.

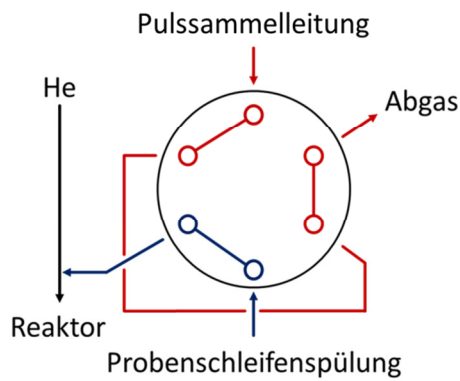
Neben dem physischen Aufbau der Apparatur musste zum Betrieb dieser zudem eine entsprechende Automatisierung mit einer Benutzeroberfläche für Anwender entwickelt werden. Hierzu wurde unter anderem die Software LabView 2013 von National Instruments verwendet. Weiterhin musste die Apparatur mit einem entsprechenden Sicherheitskonzept ausgestattet werden, um einen durchgehenden Betrieb, wie er für stationäre Experimente benötigt wird, zu gewährleisten. Das entwickelte Programm erlaubt einen vollautomatischen Betrieb der Apparatur.

Im Folgenden wird genauer auf die einzelnen Module der Apparatur eingegangen.

4.1.1. Gasversorgungsmodul

Das Gasversorgungsmodul besteht aus einer Batterie von neun Massendurchflussreglern (MFC), die mit unterschiedlichen Gasen betrieben werden können. Die MFC sind auf ihrer Gasausgangsseite über zahlreiche Dreiwegehähne an zwei Hauptleitungen angeschlossen. Hierdurch lassen sich unabhängig voneinander variable Gaszusammensetzungen in jeder der genannten Hauptleitungen realisieren (siehe Anhang Abbildung 9.1). Eine dieser Leitungen entspricht der Feedleitung für alle Experimente. Die zweite Hauptleitung dient als Sammelleitung und ist an ein 6-Wegeventil angeschlossen. Dieses ist mit einer Probenschleife mit definiertem Volumen (1 mL) versehen, wodurch ein präzises Zumischen einer Gasmenge definierter Zusammensetzung zu einem ansonsten konstanten Gasstrom ermöglicht wird (siehe Abbildung 4.2).

A) Probenschleife Füllen



B) Probenschleife Leeren

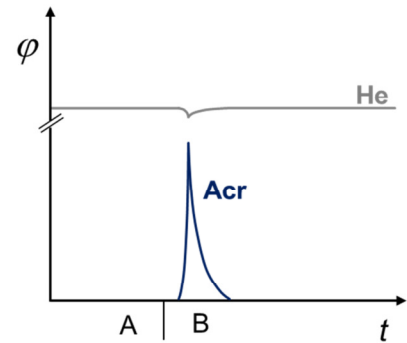
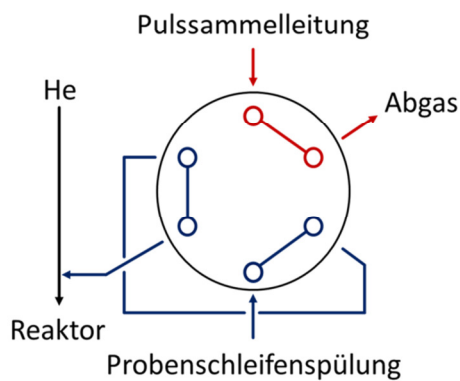
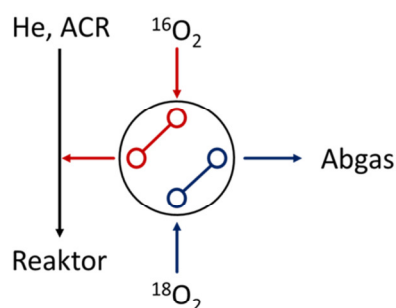


Abbildung 4.2: Schema des 6-Wegeventils mit den Schaltzuständen und den resultierenden Verläufen der Volumenanteile (φ).

Durch diese Anordnung lassen sich konzentrationsprogrammierte Experimente wie CP-Pulse durchführen (vgl. Kapitel 2.5). Hierbei kann neben dem zugeführten Gas sowohl die Konzentration als auch die Zusammensetzung des Gases in der Probenschleife variiert werden, wodurch eine Vielzahl konzentrationsprogrammierter Experimente realisierbar sind.

Neben dem 6-Wegeventil sind im Gasversorgungsmodul noch drei Vierwegehähne verbaut (siehe Abbildung 4.3).

A) stationär einfahren



B) sprunghafter Austausch

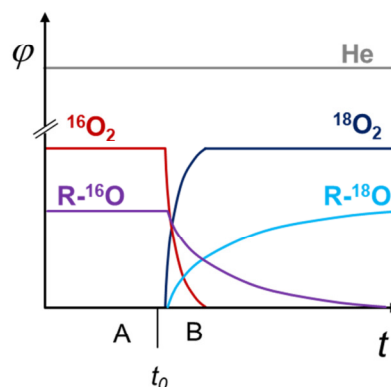
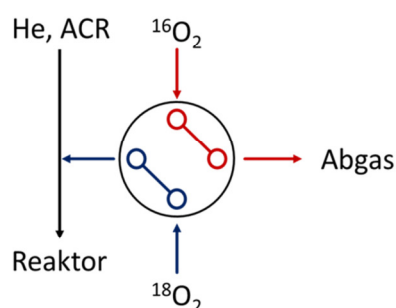


Abbildung 4.3: Schema eines beispielhaften 4-Wegeventils mit den Schaltzuständen und den resultierenden Verläufen der Volumenanteile (φ) am Beispiel eines O_2 -SSITKA Experimentes. t_0 markiert den Zeitpunkt des Umschaltens des Ventils.

Diese erlauben einen sprunghaften Austausch von einer Komponente durch eine andere, was beispielsweise zur Durchführung von SSITKA-Experimenten benötigt wird (vgl. Kapitel 2.5). Neben den Mehrwegeventilen und Hähnen verfügt das Gasversorgungsmodul noch über zwei Wassererzeuger. Durch die quantitative Umsetzung der Elemente, in einem kleinen Festbettreaktor an kommerziell erhältlichen $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren (Fa. Shimadzu), können somit Wasser-SSITKA-Experimente mit unterschiedlichsten Wasser Isotopologen (H_2^{16}O , H_2^{18}O , D_2^{16}O , D_2^{18}O) durchgeführt werden.

4.1.2. Sättigermodul

Im Sättigermodul sind drei Sättigerpaare verbaut. Jedes Paar besteht aus zwei unabhängig voneinander temperierbaren Glassättigern (siehe Abbildung 4.4), wie sie in früheren Arbeiten beschrieben sind.^[62, 97] Hiermit ist die Dosierung von Komponenten, welche im Temperaturbereich zwischen -25 °C und $+100\text{ °C}$ flüssig sind, realisierbar. Die

Betriebsparameter für die in dieser Arbeit verwendeten Komponenten sind im Anhang (Kapitel 9.4) aufgeführt.

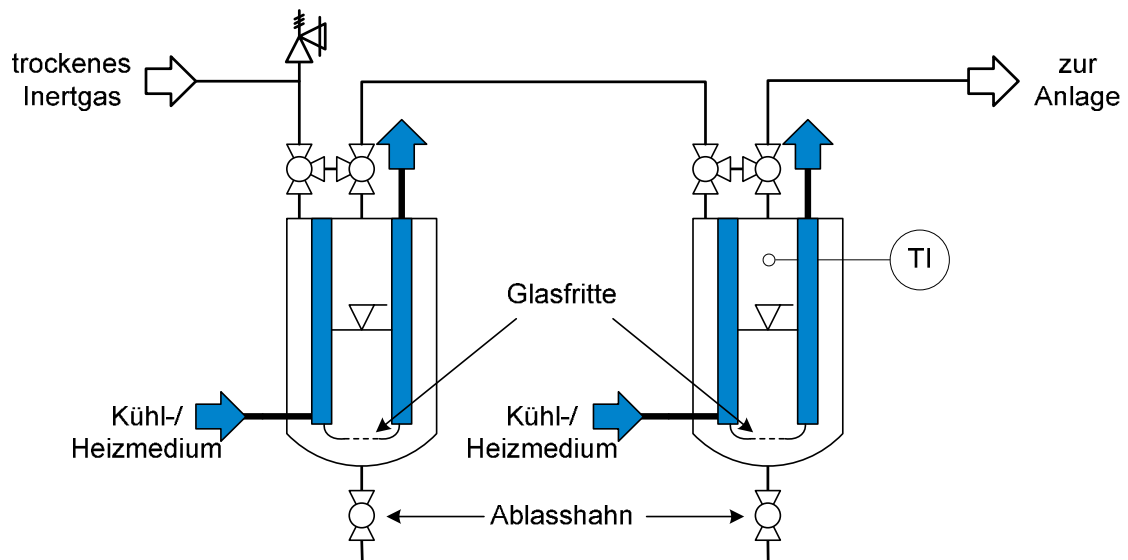


Abbildung 4.4: Schema eines Sättigerpaares zur Dosierung von flüssigen Komponenten.

Wie in Abbildung 4.4 gezeigt, strömt das Inertgas zunächst durch den ersten Sättiger (links), wo es mit der flüssigen Komponente übersättigt wird. Anschließend wird der beladene Inertgasstrom zum zweiten Sättiger (rechts) geleitet, wo bei niedrigerer Temperatur die gewünschte Beladung erreicht wird. Der so beladene Gasstrom wird anschließend mittels steuerbarer Ventile entweder in die Gasversorgung oder durch Waschflaschen ins Abgas geleitet.

Zur Sicherheit befindet sich vor jedem Sättigerpaar ein Sicherheitsventil, welches bei einem Überdruck von 0,5 bar öffnet. Somit ist gewährleistet, dass die Glassättiger im Falle eines Druckanstiegs nicht bersten. Eine weitere Sicherheitseinrichtung stellen die steuerbaren Ventile dar, welche im Störfall den beladenen Inertgasstrom ins Abgas leiten.

4.1.3. Reaktormodul

Als Reaktor dient ein Quarzglas-U-Rohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Schenkellänge von 180 mm. Die pulverförmigen Katalysatoren werden an einer definierten Stelle im Reaktor zwischen zwei Quarzglaswollestopfen fixiert (siehe Abbildung 4.5).

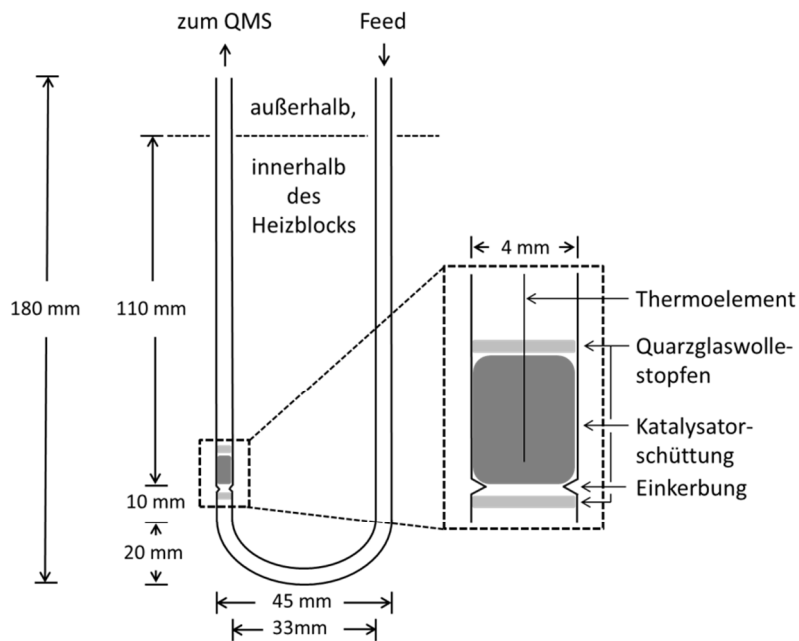


Abbildung 4.5: Schema des U-Rohrreaktors mit Abmessungen. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Einkerbung im Quarzglas, welche den Beginn der Katalysatorschüttung definiert sowie die Position des Thermoelementes zur Messung der Temperatur innerhalb der Katalysatorschüttung.

Der Quarzglasreaktor selbst passt exakt in eine Aussparung eines Heizblockes aus Kupfer, welcher aus zwei Halbschalen besteht. Die Abmessungen des Heizblocks können der Abbildung 4.6 entnommen werden.

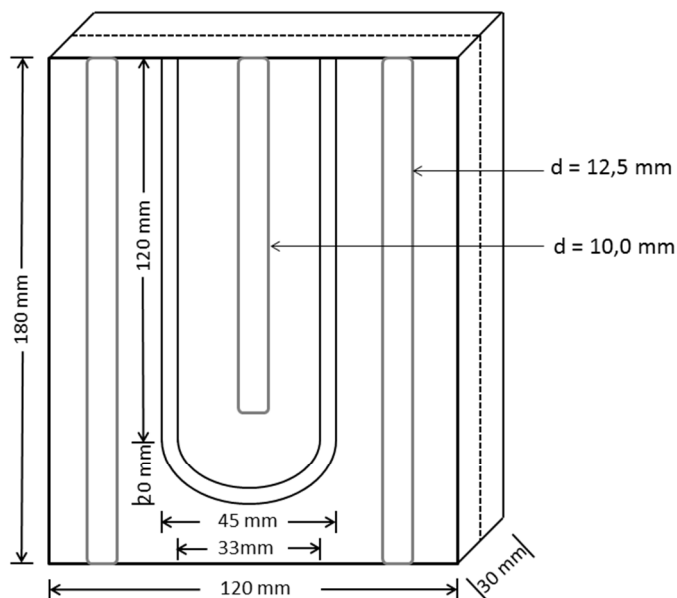


Abbildung 4.6: Schema der Halbschalen des Heizblocks mit Abmessungen und Aussparungen für Reaktor und Heizpatronen.

Der Heizblock wird mittels dreier Heizpatronen (je 800 Watt) beheizt und kann mit Hilfe einer Druckluftkühlung abgekühlt werden. Zur Aufzeichnung der Temperatur der Katalysatorschüttung ist diese mit einem Thermoelement (Typ K, $\varnothing = 0,5 \text{ mm}$) versehen.

4.1.4. Online-Analytik via Prozess-Massenspektrometer

Der den Reaktor verlassende Gasstrom wird zur Online-Analyse einem Quadrupol Massenspektrometer (GAM400, Firma InProcess Instruments) zugeführt. Dieses verfügt über eine bis $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ beheizbare Einlasskapillare aus deaktiviertem Quarzglas (Durchmesser: $150 \text{ }\mu\text{m}$, Länge: 1 m), eine Crossbeam-Ionenquelle für Elektronenstoßionisation (Ionisierungsenergie: 70 eV) und einen SEV-Detektor. Die Steuerung des Massenspektrometers und die Auswertung der Messdaten erfolgt über die Software QuadStar32-bit[®], die über eine RS-232-Schnittstelle mit dem Quadrupol-Controller kommuniziert.^[119]

4.1.5. Automatisierung

Zur Realisierung eines weitestgehend automatisierten Messablaufs werden verschiedene Hardware- und Softwarekomponenten benötigt. So werden beispielsweise die Massendurchflussregler über ein sogenanntes FlowBus-Interface angesteuert. Die Magnetventile, Begleitheizungen und der Ofen der Apparatur werden über ein BUS-System der Firma Beckhoff mit der dazugehörigen Software (TwinCat2) angesteuert. Die Regelung der Begleitheizungen auf die gewünschte Temperatur von $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie die zur Durchführung von temperaturprogrammierten Experimenten erforderliche variable Ofenregelung wird über die mit LabView 2013 von National Instruments erstellte Anlagenautomatisierung ermöglicht. Die Benutzeroberfläche der erstellten Anlagenautomatisierung ist in der nachfolgenden Abbildung 4.7 gezeigt.

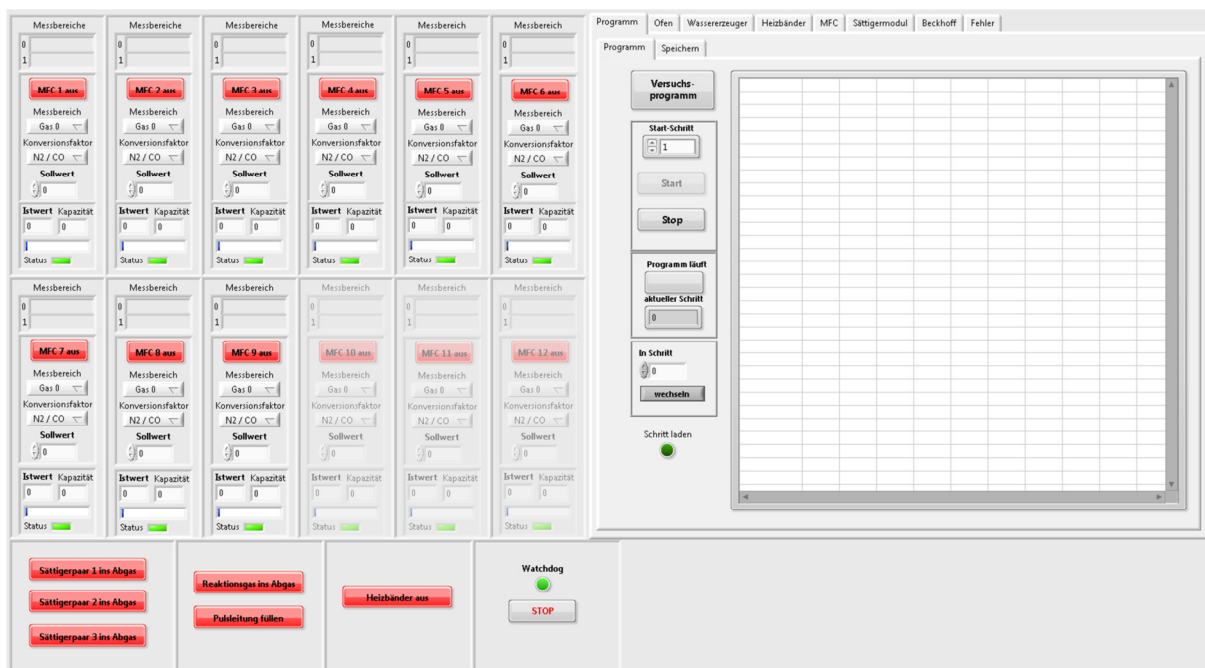


Abbildung 4.7: Benutzeroberfläche (LabView) der Apparatur zur Durchführung stationärer und isothermer Kinetikexperimente.

Hiermit können ebenfalls Magnet- sowie Mehrwegeventile angesteuert und die Sollwerte der zu fördernden Volumenströme der Massendurchflussregler eingestellt werden. Über eine sequenzielle Abfolge von Programmschritten können vollautomatisch sowohl temperatur- als auch konzentrationsprogrammierte Experimente durchgeführt werden.

Das gesamte Fließbild der Anlage ist im Anhang dieser Arbeit in Kapitel 9.1 dargestellt.

4.2. Katalysatorpräparation und angewendete Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden zunächst die Apparaturen zur Herstellung der verwendeten Modellkatalysatoren vorgestellt. Anschließend folgt eine Auflistung der angewendeten Katalysator-Charakterisierungsmethoden.

4.2.1. Verwendete Apparaturen zur Katalysatorpräparation

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben werden in der industriellen Synthese von ungesättigten Carbonsäuren zwei Katalysatorklassen – Mischoxide und Heteropolysäuren – eingesetzt. In Anlehnung an die Arbeiten von PETZOLD^[91] und MENNING^[15] wird in der vorliegenden Arbeit ein hydrothermal synthetisiertes Mischoxid verwendet.

Die zur Synthese des verwendeten Katalysators eingesetzten Apparaturen sind ein Hydrothermalreaktor und ein Drehrohr-Ofen, der zum Kalzinieren der Katalysatorpräkursoren verwendet wird. Beide sind nachfolgend beschrieben.

Hydrothermalreaktor

Zur Präparation der eingesetzten Mischoxidkatalysatoren wird ein Autoklav als Hydrothermalreaktor eingesetzt (Abbildung 4.8).

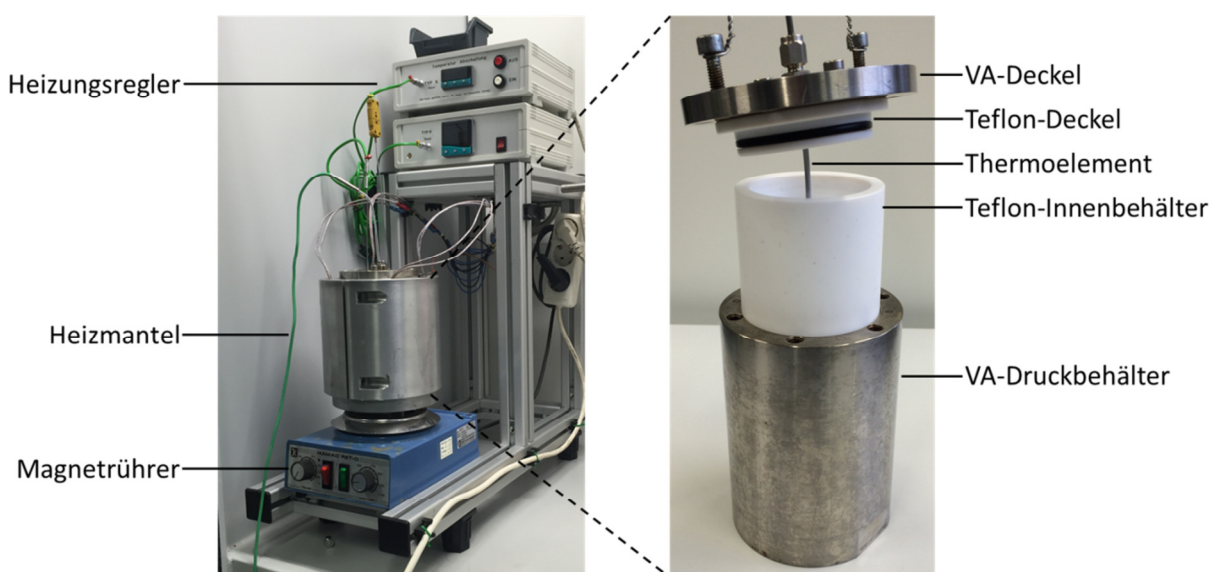


Abbildung 4.8: Fotos des verwendeten Hydrothermalreaktors zur Darstellung von Mischoxidkatalysatoren. Links: Hydrothermalreaktor mit Heizmantel, Magnetrührer und Temperaturregler. Rechts: Druckbehälter aus VA-Stahl mit Tefloninnengefäß und dazugehörigem Deckel.

Der verwendete Hydrothermalreaktor besteht aus einem Tefloninnengefäß, in welchem die eigentliche Synthese des Katalysators stattfindet, einem Druckhaltegefäß aus Edelstahl und Heizmanschetten aus Aluminium. Die Temperatur des Reaktors wird mit Hilfe eines teflunumkleideten Thermoelements direkt im Reaktionsmedium gemessen. Die Darstellung von variablen Temperaturprogrammen erfolgt über einen Temperaturregler, welcher die in die Heizmanschetten eingelassenen Heizpatronen regelt. Hierdurch lassen sich variable Temperaturprogramme einstellen.

Kalzinierofen

Um die hergestellten Präkursoren in die jeweils katalytisch aktive Spezies zu überführen, müssen diese kalziniert werden. Dies geschieht in einer von KUNERT^[62] aufgebauten Kalzinierstation (Abbildung 4.9).

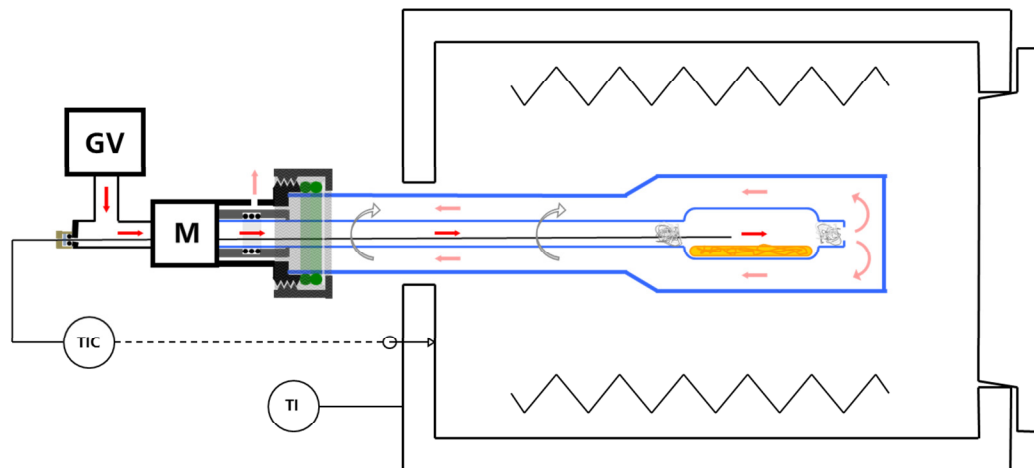


Abbildung 4.9: Schema des verwendeten Drehrohrforns zur Kalzinierung der Katalysatorpräkursoren. GV = Gasversorgung; M = Motor zur Drehung des Innenrohrs; TIC = Thermoelement zur Regelung der elektrischen Heizung; TI = Sicherheitsthermoelement zur Absicherung des Ofens.

Die variable Gasversorgung der Kalzinierstation erlaubt das Einstellen sowohl reduzierender als auch oxidierender Bedingungen während der Kalzinierung. Das durch den Schrittmotor angetriebene Innenrohr, in welchem sich der Präkursor befindet, garantiert eine homogene Durchmischung des Präkursoren und sorgt so für einen optimalen Austausch mit der eingestellten Kalzinieratmosphäre. Die Heizelemente des Ofens werden über einen externen Eurothermregler bedient, wodurch variable Temperaturprogramme mit unterschiedlichen Haltezeiten und Rampen eingestellt werden können.

4.2.2. Katalysatorpräparation

In der vorliegenden Arbeit werden, am Beispiel eines Modellkatalysators, der Einfluss und die Dynamik des katalysatoreigenen Sauerstoffs auf die Selektivoxidation von Acrolein bzw. Methacrolein untersucht. Als Modellkatalysator dienen Mischoxide, welche auch im industriellen Maßstab für die Oxidationen von Acrolein verwendet werden (vgl. Kapitel 2.1.1). Hierzu wurden in Anlehnung an die Arbeiten von PETZOLD^[91] und MENNING^[15] verschiedene Katalysatoren eigens hergestellt und charakterisiert.

Für die Herstellung hydrothermal synthetisierter Mischoxide der Metalle Molybdän, Vanadium und Wolfram wird der in Kapitel 4.2.1 beschriebene Hydrothermalreaktor sowie die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Chemikalien verwendet.

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien zur Herstellung der hydrothermal synthetisierten Mischoxide.

Chemikalie	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Ammoniumheptamolybdat	$\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}$	Acros	> 99 %
Ammoniummetawolframat	$\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12}$	Sigma Aldrich	> 85 %
Vanadylsulfat	VOSO_4	Fischer Scientific	> 95 %
Schwefelsäure	H_2SO_4	Sigma Aldrich	95-98 %
Oxalsäure	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Acros	98 %

Je nach Zielzusammensetzung der synthetisierten Katalysatoren unterscheiden sich neben den Einwaagen der Präkursoren auch die zugegebenen Mengen an Schwefelsäure, welche zum Einstellen des gewünschten pH-Wertes benötigt werden (vgl. Kapitel 9.6.3). Nachfolgend ist die Synthese des Mischoxides der formalen Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ beschrieben. Dieses ist in dieser Arbeit als Standard-Katalysator verwendet worden.

Synthese des hydrothermal hergestellten Mischoxides $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

Für die Herstellung des Mischoxides der formalen Zielstöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ werden die in Tabelle 4.2 aufgeführten Chemikalien und Einwaagen benötigt.

Tabelle 4.2: Einwaagen, Volumina und Stoffmengen der zur Herstellung des hydrothermal synthetisierten Mischoxides, der formalen Zielstöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$, eingesetzten Chemikalien.

Chemikalie	Einwaage / g	Volumen / mL	Stoffmenge / mmol
Ammoniumheptamolybdat	11,322	-	64
Ammoniummetawolframat	1,096	-	4
Vanadylsulfat	4,172	-	16
Schwefelsäure (konz.)	-	2 - 3	-
wässrige Oxalsäure ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$)	-	120	48

Die Molybdat- und Wolframsalze werden in 120 mL bidest. Wasser vorgelegt und 30 min bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Anschließend wird hierzu langsam eine Lösung, bestehend aus Vanadylsulfat-Hydrat in 120 mL bidest. Wasser, hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe wird für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine dunkelviolet gefärbte Suspension.

Die Reaktionsmischung wird mit verdünnter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt, in den Autoklav überführt und für 10 min mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren wird mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} auf 175°C aufgeheizt und diese Temperatur über einen Zeitraum von 24 h aufrechterhalten.

Nach dem Abkühlen wird die Suspension filtriert. Der Rückstand wird in 120 mL wässriger Oxalsäure-Lösung ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$) resuspendiert und für eine Stunde bei einer Temperatur von ca. 85°C gerührt. Anschließend wird erneut filtriert und der abgetrennte Feststoff für 12 h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

Das so getrocknete Mischoxid wird im Mörser zerrieben und anschließend im Kalzinierofen (vgl. Kapitel 4.2.1) unter Stickstoffatmosphäre (90 mL min^{-1} , STP) kalziniert. Hierbei wird mit einer Heizrate von 2 K min^{-1} auf 500°C aufgeheizt und diese Temperatur weitere 120 min gehalten. Die so hergestellte Katalysatorprobe wird im Folgenden mit $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bezeichnet.

4.2.3. Angewendete Methoden zur Katalysatorcharakterisierung

Die nach der zuvor vorgestellten Vorschrift synthetisierten und in dieser Arbeit untersuchten Modellkatalysatoren wurden mit den in Tabelle 4.3 aufgelisteten Analysemethoden charakterisiert.

Tabelle 4.3: Verwendete Methoden zur Katalysatorcharakterisierung.

Analysenmethode	Hersteller	Typ	Analysierte Größe
Stickstoffphysisorption	Quantachrome	Quadrasorb	Oberfläche
HREM	Philipps	FEI XL30 FEG	Partikelgeometrie
XRD	PANalytical	Empyrean	Kristallinität
ICP-OES	Perkin Elmer	ICP Optima 3000	Stöchiometrie
XPS	Surface Science Laboratories	SSX 100 ESCA	Zusammensetzung der Oberfläche

Die verwendeten Charakterisierungsmethoden lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Diese sind zum einen die Methoden zur Untersuchung der Partikelgrößen wie BET und REM. Zum anderen die Methoden zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung bzw. Kristallinität und zur Überprüfung der Stöchiometrie der hergestellten Katalysatoren (ICP-OES, XPS, XRD). Nachfolgend werden die einzelnen Charakterisierungsmethoden vorgestellt und der Messablauf erläutert.

Stickstoffphysisorption zur Oberflächenbestimmung nach BET

Die spezifische Oberfläche der präparierten Katalysatoren wird mittels Stickstoffphysisorption nach der BET-Methode bestimmt (Quadrasorp, Quantachrome GmbH & Co. KG, Odelzhausen). Zur Bestimmung der Oberfläche werden 1 – 2 g Katalysator in die Probenkammer eingewogen und wie folgt vorbehandelt: zunächst wird die Probe im Vakuum für 12 Stunden bei 300 °C erhitzt und im Anschluss mit Helium gespült. Nach dieser Vorbehandlung wird die Probe in die Sorptionsapparatur überführt und die Messung gestartet. Hierzu wird die Probe evakuiert und in flüssigem Stickstoff gekühlt. Danach folgt die Stickstoffphysisorptionsmessung des Adsorptions- und Desorptionsastes.

Rasterelektronenmikroskop HREM

Die Morphologie der hergestellten Katalysatoren wird mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht (FEI XL30 FEG, Philipps). Für die Messung wird eine Spatelspitze des zu untersuchenden Katalysators auf einem mit leitfähigem Kohlestoffklebeband präparierten Aluminiumprobenträger verteilt. Der so präparierte Probenträger wird in die Hochvakuumkammer des Mikroskops eingeschleust und anschließend mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV vermessen.

Röntgenbeugung XRD

Für die Untersuchung der Festkörperstruktur der Katalysatorproben werden Röntgenbeugungsexperimente am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der TU Darmstadt durchgeführt. Es wird ein Gerät des Typs Empyrean der Firma PANalytical mit einem ebenen Probenträger verwendet. Die Beugungsexperimente werden in Bragg-Brentano-Anordnung durchgeführt und es wird eine Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$) verwendet.

ICP-OES

Die Analyse der Katalysatorstöchiometrie wird durch die Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma am Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt durchgeführt (ICP Optima 3000, Perkin Elmer). Zur Überführung der oxidischen Katalysatoren werden je 20 mg Katalysator mit 20 mL 1 M Natronlauge versetzt und unter Rühren und Erwärmen gelöst. Die erhaltene, klare Lösung wird für die Analytik mit Wasser im Verhältnis 1:100 verdünnt.

Photoelektronenspektroskopie XPS

Die Zusammensetzung der Oberfläche der verwendeten Katalysatoren wurde mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) ermittelt. Die spektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit einem Elektronenspektrometer des Typs SSX 100 ESCA der Firma Surface Science Laboratories am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der TU Darmstadt. Die Messungen erfolgen mit 90 W AlK α -Strahlung und einem Druck von $3 \cdot 10^{-9}$ bar.

4.3. Durchführung der Experimente

Sofern nicht anders angegeben, wurden für jede Messung 50 mg des hydrothermalpräparierten Mischoxids $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ (vgl. Kapitel 4.2.2) zwischen zwei Quarzglaswollestopfen in einem U-Rohr-Reaktor fixiert (siehe Abbildung 4.10) und in die in Kapitel 4.1 beschriebene Kinetikapparatur eingebracht.

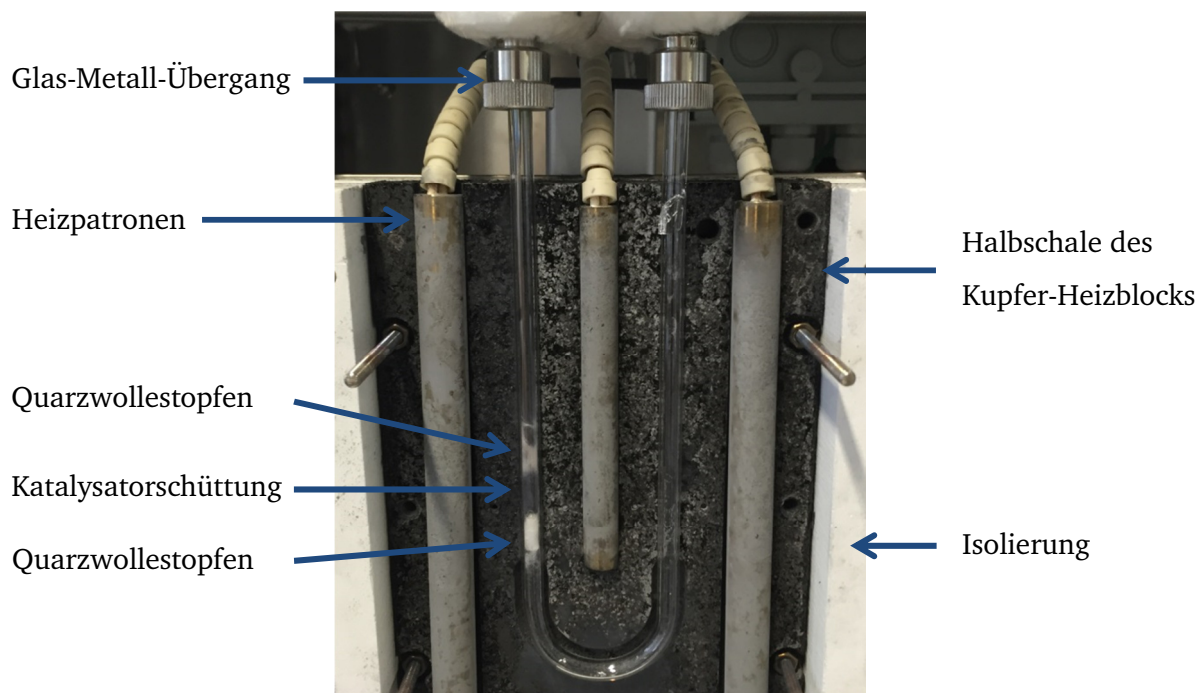


Abbildung 4.10: Foto des Quarzglas U-Rohrreaktors mit 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ zwischen zwei Quarzglaswollestopfen in einer der beiden Halbschalen des Ofenblocks.

Der Gesamtvolumenstrom betrug während eines jeden Experiments stets 20 mL min^{-1} (STP). Als Spül- und Inertgas dient Helium. Nachfolgend ist das experimentelle Vorgehen bei den durchgeführten Experimenten wiedergegeben.

4.3.1. Vorbehandlung des Katalysators

Vor Beginn eines jeden Experiments wird der präparierte Katalysator zunächst unter Inertgas mit einer Heizrampe von 20 K min^{-1} auf 400°C aufgeheizt und für eine Stunde in oxidierender Atmosphäre (10 Vol.-% O_2 , 90 Vol.-% He) vorbehandelt. Danach wird der Katalysator im Inertgasstrom auf 100°C abgekühlt. Im Anschluss an diese Vorbehandlung,

welche der Herstellung eines reproduzierbaren Ausgangszustandes dient, folgen die verschiedenen Experimente.

4.3.2. TPReaktionen

Bei einer TPReaktion wird ein konstanter Gasstrom definierter Zusammensetzung durch das Katalysatorbett geleitet und die Temperatur mit einer festgelegten Heizrate β , hier 10 K min^{-1} , verändert. Das während einer TPReaktion durchlaufende Temperatur- und Gasprogramm kann Abbildung 4.11 entnommen werden.

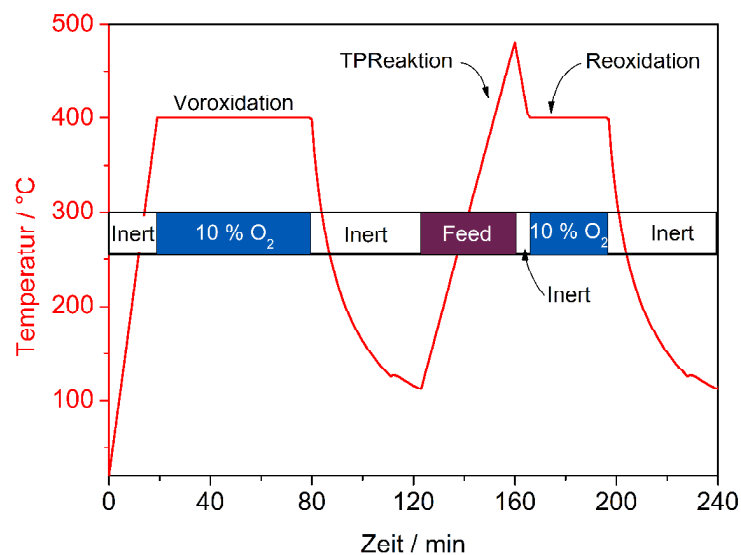


Abbildung 4.11: Temperatur- und Gasprogramm eines TPReaktionsexperiments bestehend aus Voroxidation, Reaktionsrampe und Reoxidation.

An die Heizrampe unter Feedgas schließt sich eine halbstündige, isotherme Reoxidation des Katalysators bei 400 °C an. Danach wird der Katalysator im Inertgasstrom abgekühlt. Der Feed setzt sich neben 10 Vol.-% Sauerstoff und optionalen 10 Vol.-% Wasser aus 5 Vol.-% Aldehyd bzw. 7 Vol.-% Kohlenstoffmonoxid oder 2,5 Vol.-% Essigsäure zusammen.

4.3.3. Isotherme Performance-Experimente

Im Falle isothermer Performanceexperimente wird der Katalysator, nach erfolgter Vorbehandlung, im Inertgasstrom auf 100 °C temperiert und mit dem gewählten Feedgas beaufschlagt. Da bei dieser Temperatur noch keine katalytischen Prozesse am Modellkatalysator ablaufen, dient dieses Vorgehen der Ermittlung der realen Feed-Komposition mit welcher später die reaktionstechnischen Kenngrößen (vgl. Kapitel 4.4.3) ermittelt werden. Daran anschließend wird der Katalysator unter Inertgas auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und mit Feedgas beaufschlagt. Der Katalysator verbleibt solange auf der gewählten Temperatur, bis über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten keine Veränderung der Gasphasenzusammensetzung zu beobachten ist. Dies kann mitunter mehrere Stunden dauern. Sobald das zuvor genannte Stationaritäts-Kriterium erfüllt ist werden über einen Zeitraum von zehn Minuten die Gasphasenzusammensetzungen, welche für die Bestimmung der reaktionstechnischen Kenngrößen verwendet werden, aufgezeichnet. Anschließend wird unter Inertgas auf die nächst höhere Temperatur geheizt und das zuvor beschriebene Prozedere wiederholt.

Je nach betrachteter Komponente variierten bei den durchgeführten Experimenten sowohl die betrachteten Temperaturen als auch Feed-Kompositionen, der Gesamtvolumenstrom bleibt hierbei jedoch stets konstant 20 mL min⁻¹ (STP) (siehe Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Gasphasenzusammensetzungen sowie angefahrne Temperaturen der in dieser Arbeit durchgeführten isothermen Performance-Experimente.

Gasphasenzusammensetzungen / Vol.-%	Temperaturen / °C
5 ACR, 10 O ₂ , 85 He	150, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350
5 MAC, 10 O ₂ , 85 He	150, 250, 275, 300, 325, 350
1 AA, 10 O ₂ , 89 He	200, 270, 300, 330
3,2 MAA, 10 O ₂ , 86,8 He	300

Die unterschiedlichen Anteile der Säuren sind zum einen apparativ bedingt. Zum anderen dienen diese einem besseren Vergleich mit Literaturdaten^[15] (vgl. Kapitel 5.3.2).

4.3.4. CPR-Sprung

Nach der einstündigen Vorbehandlung unter Sauerstoff (vgl. Kapitel 4.3.1) wird der Katalysator im Inertgasstrom auf die gewünschte Temperatur abgekühlt. Sobald die Temperatur einen isothermen Verlauf erreicht hat, wird sprunghaft von Inertgas auf die reduzierende Atmosphäre (5 Vol.-% Aldehyd in Helium) umgeschaltet. Der Gesamtvolumenstrom bleibt hierbei stets 20 mL min^{-1} (STP). Für den Austausch wird ein 4-Wegeventil, welches direkt über dem Reaktoreingang positioniert ist, verwendet (siehe Abbildung 4.12).

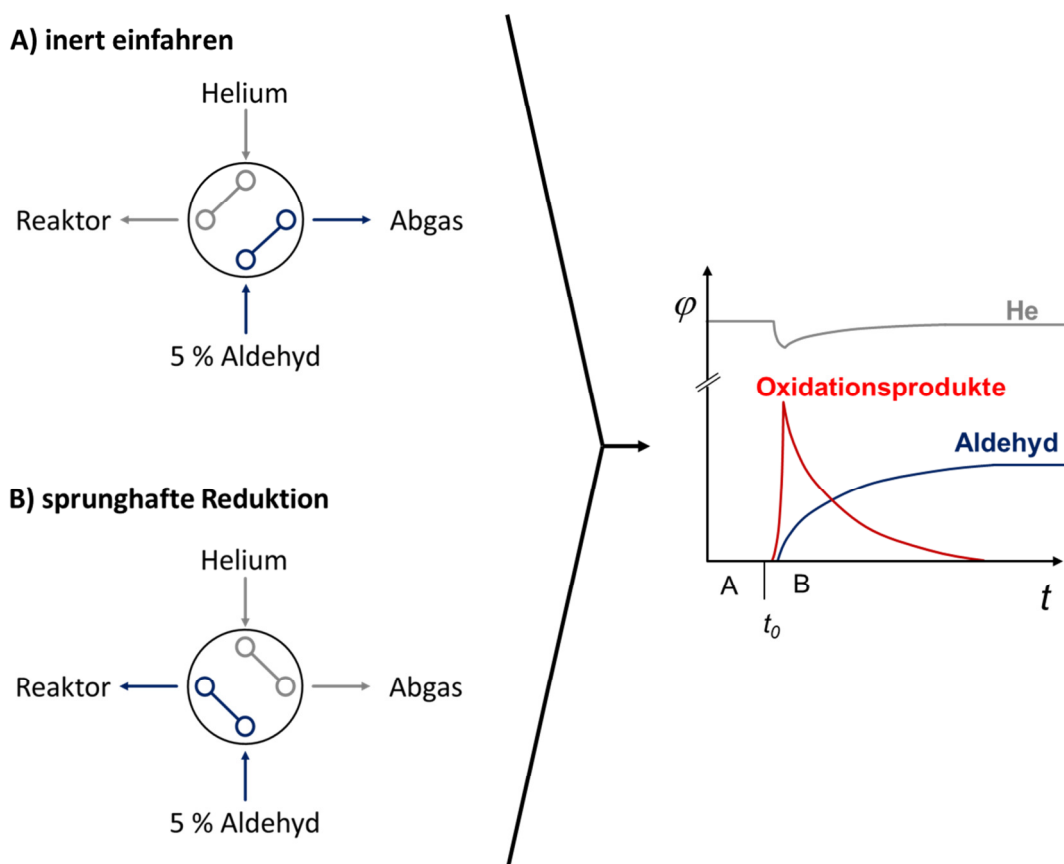


Abbildung 4.12: Schema eines Reduktionssprungs mit den resultierenden Verläufen der Volumenanteile (φ). t_0 markiert den Zeitpunkt der Änderung der Ventilstellung (A \rightarrow B).

Die Reduktionen wurden sowohl im Leerrohr als auch am Katalysator bei verschiedenen Temperaturen (270, 285, 300, 315 und 330 °C) durchgeführt. Der Vergleich mit den Blindmessungen im Leerrohr erlaubt Aussagen über die Verweilzeit der einzelnen Komponenten am Katalysator sowie die Berechnung von Größen wie Umsatz, Selektivität oder der ausbaubaren Menge an Sauerstoff.

4.3.5. CPR-Pulse

Im Falle der Pulsreduktionsexperimente werden jeweils 100 mg des Modellkatalysators zwischen zwei Quarzglaswollestopfen in einem Quarzglasreaktor in die Kinetikapparatur (Kapitel 4.1.3) eingebracht. Die Verdopplung der Katalysatormasse, im Vergleich zu den Experimenten aus Kapitel 4.3.3 und 4.3.4, erfolgte auf Basis der mit Sprungreduktionen erhaltenen Säuremengen und dient der Verlängerung des Zeitfensters, in welchem der Aldehyd vollständig umgesetzt und Säure gebildet wird. Nach der einstündigen Vorbehandlung unter Sauerstoff (vgl. Kapitel 4.3.1) wird der Katalysator im Inertgasstrom auf die gewünschte Temperatur abgekühlt. Sobald die Temperatur konstant ist wird die Sequenz (vgl. Kapitel 9.5) zur Durchführung des gewünschten Pulsexperiments gestartet. Diese besteht im Wesentlichen aus einer Abfolge von alternierenden Schaltzuständen des 6-Wegeventils (vgl. Kapitel 4.1) wie es in Abbildung 4.13 schematisch dargestellt ist.

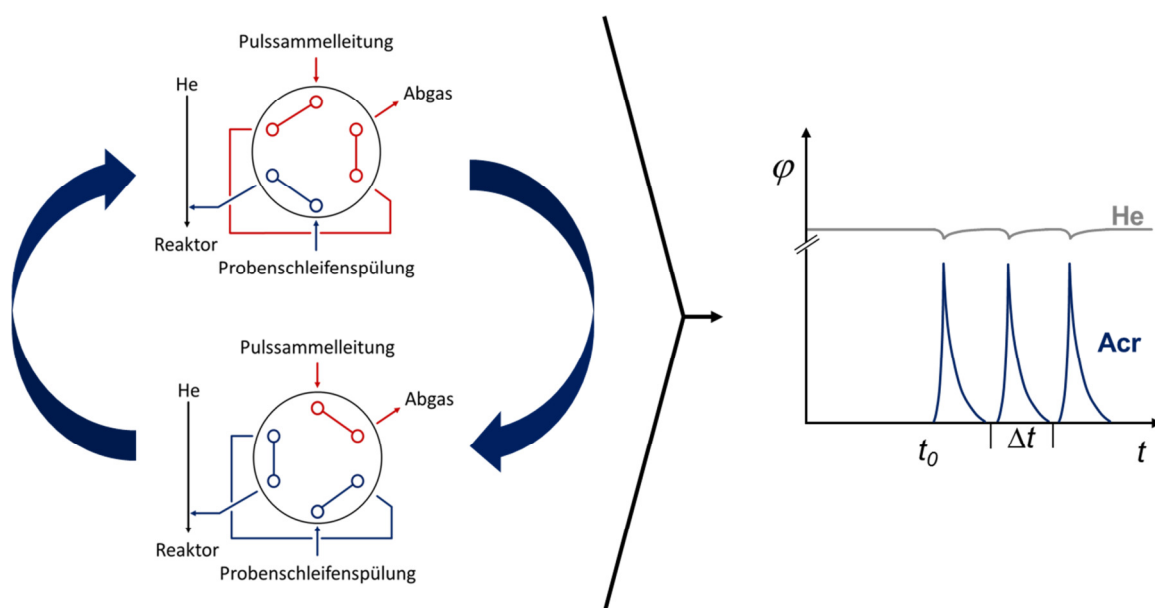


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der 6-Wegeventilstellungen und den hieraus resultierenden Pulsabständen. t_0 stellt den Zeitpunkt des ersten Pulses dar, Δt symbolisiert den Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen, welcher variabel einzustellen ist.

Der Gesamtvolumenstrom bleibt während eines jeden Experiments stets 20 mL min^{-1} (STP), allein die Zusammensetzung der Gasphase verändert sich durch die Pulse. Die in dieser Arbeit

durchgeführten Pulsreduktionen bestehen, soweit nicht anders vermerkt, aus 50 Reduktionspulsen.

Für jedes Experiment mit Katalysator wurde auch eines ohne durchgeführt. Dieses dient der Ermittlung der zur Auswertung benötigten Eingangsstoffmengen pro Puls.

Variation des Pulsabstandes

Die gewählten Schaltzeiten des 6-Wegeventils, aus denen die unterschiedlichen Pulsabstände (vgl. Abbildung 4.13) resultieren, sind in Tabelle 4.5 wiedergegeben.

Tabelle 4.5: Ventilstellungen (vgl. Abbildung 4.2 und Abbildung 4.13) sowie Schaltzeiten für die durchgeführten Pulsexperimente mit verschiedenen Pulsabständen.

Pulsabstand / s	Ventilstellung A / s	Ventilstellung B / s
60	30	30
90	60	30
120	90	30
180	150	30
240	210	30

Die Zeit, in welcher die Pulssammelleitung (Probenschleife; vgl. Kapitel 4.1) leergespült wird, ist bei allen Experimenten stets 30 s, während sich die Zeit für das Beladen der Sammelleitung verändert. Die Summe beider Zeiten ergibt den Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen. Das Festhalten der Leerspülzeit ist ein Ergebnis von Vorversuchen und wirkt einem nicht idealen Verhalten der Sondenmoleküle in Bezug auf die hydrodynamische Verweilzeit in der Probenschleife entgegen. Hierdurch werden sowohl reproduzierbare Pulsformen als auch die nötige Konstanz in der aufgegebenen Stoffmenge erreicht (siehe Kapitel 9.8.5).

Variation der Feedzusammensetzung

Neben dem Abstand zwischen zwei Pulsen wird in dieser Arbeit auch die aufgegebene Stoffmenge pro Puls bzw. die Feedkomposition variiert. Für letzteres werden dem Feed

Zusätze wie Wasser beigemischt. Hierzu wird der in Kapitel 4.1 beschriebene Wassererzeuger verwendet und die permanente Inertgasmenge um den Wasseranteil reduziert, wodurch auch hier der Gesamtvolumenstrom konstant bleibt. Durch eine Verdünnung des Reduktionsmittels in der Probenschleife mit Inertgas lassen sich, bei unveränderten Sättigerparametern, Pulse unterschiedlicher Konzentrationen bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom des Experiments realisieren. Die in dieser Arbeit verwendeten Einstellungen der Massendurchflussregler sowie die hieraus resultierenden Stoffmengen und Feedkompositionen können dem Anhang dieser Arbeit entnommen werden (Kapitel 9.5).

4.3.6. Isotherme Reoxidation nach Reduktionspulsen

Im Anschluss an die Reduktionspulse (Kapitel 4.3.5) wird unter Inertgas auf 400 °C (10 K min^{-1}) aufgeheizt und der zuvor reduzierte Katalysator für eine Stunde, analog zur Katalysatorvorbehandlung (vgl. Kapitel 4.3.1), isotherm reoxidiert.

4.3.7. CPO-Reoxidationspulse

Im Falle der CPO-Reoxidationspulse werden jeweils 50 mg des Modellkatalysators zwischen zwei Quarzglaswollestopfen in einem Quarzglasreaktor in die Kinetikapparatur (Kapitel 4.1.3) eingebracht. Vor der eigentlichen Durchführung der Reoxidationspulse wird der Katalysator, wie in Kapitel 4.3.4 beschrieben, mittels CPR-Sprungreduktion vorbehandelt. Im Anschluss an die einstündige Reduktion mit Acrolein wird der Katalysator unter Inertgas für weitere 30 Minuten bei 300 °C gehalten. Während dieser Zeit wird die Feedleitung bei erhöhtem Volumenstrom (100 mL min^{-1} Helium) gespült und gleichzeitig die Pulssammelleitung mit 10 Vol.-% Sauerstoff in Helium eingefahren. Anschließend wird der reduzierte Katalysator durch pulsartige Dosierung von Sauerstoff, analog zu den beschriebenen Reduktionspulsen, reoxidiert. Die exakten Einstellungen der Massendurchflussregler sind dem Anhang dieser Arbeit zu entnehmen (Kapitel 9.5). Die Schaltzeiten des 6-Wegeventils zur Realisierung der CPO-Reoxidationspulse sind analog zu jenen aus Tabelle 4.5 gewählt.

In dieser Arbeit wurden Reoxidationspulse bei 300 °C mit verschiedenen Pulsabständen (60, 120 und 180 s) durchgeführt. Zusätzlich zu den Reoxidationspulsen am Katalysator wurden alle Experimente auch am Leerrohr durchgeführt.

4.4. Grundlagen der Auswertung

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Datenerfassung der durchgeführten Experimente. Weiterhin werden die zur Auswertung benötigten Gleichungen und Annahmen vorgestellt.

4.4.1. Datenerfassung

Die Online-Analyse des den Reaktor verlassenden Gasstroms erfordert nicht nur, dass diese schnell erfolgt, sondern auch, dass mehrere Komponenten simultan erfasst werden. Die Aufnahme eines vollständigen Spektrums von beispielsweise 0-100 amu und die Umrechnung der ermittelten Ionenströme in Konzentrationen wäre zu zeitintensiv, um die schnelle Antwort eines transienten Experiments wiedergeben zu können. Aus diesem Grund wird die Messung im so genannten *Multiple Component Detection* Modus (MCD-Modus) durchgeführt, in welchem nur die Peakhöhen von zuvor in einer Messmatrix definierten m/z -Verhältnissen erfasst werden.

Für die Partialoxidation von Acrolein konnte in diversen Vorarbeiten gezeigt werden, dass das Reaktionssystem durch die Komponenten Acrolein, Acrylsäure, Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Wasser ausreichend beschrieben wird. Weitere Nebenprodukte entstehen unter den betrachteten Reaktionsbedingungen nur in vernachlässigbaren Mengen.^[15, 82, 91, 92] Für die Umsetzung von Methacrolein muss neben Methacrylsäure, den Totaloxidationsprodukten und Sauerstoff noch Essigsäure berücksichtigt werden.^[15, 98, 118] Bedingt durch die chemische Ähnlichkeit bzw. die gleichen funktionellen Gruppen ergeben sich für verschiedene Substanzen mitunter Fragmente mit gleichen m/z -Verhältnissen. Um dennoch eine eindeutige Zuordnung zu gewährleisten, können der Software Quadstar® pro zu detektierender Komponente bis zu 24 Fragmente vorgegeben werden. Deren Gewichtung zueinander wird in Form eines während einer Kalibrierung ermittelten Faktors (CF_m) festgelegt. Alle Kalibrierfaktoren werden in einer softwareinternen Bibliothek hinterlegt und im Falle einer Messung im MCD-Modus automatisch abgerufen. Zur besseren Erläuterung sei beispielhaft das Fragment bei $m/z = 28$ herausgegriffen, auf welchem sowohl Acrolein, Acrylsäure, Essigsäure als auch Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid Fragmente aufweisen. Der gemessene Ionenstrom I_{28} setzt sich formal aus der Summe aller Teilströme zusammen (Gleichung 4.1) und ist linear abhängig von den Konzentrationen in der Gasphase.^[119]

$$I_{28} = I_{28}^{ACR} + I_{28}^{AA} + I_{28}^{AcOH} + I_{28}^{CO} + I_{28}^{CO_2}$$

Gleichung 4.1

I_m^i : Ionenstrom auf der Masse m eines Fragmentes der Komponente i

Um den Einfluss von potentiellen Druckschwankungen im System auszugleichen, werden die Ionenströme nicht direkt in Gasvolumenanteile umgerechnet, sondern auf den eines als Standard definierten Gases, im vorliegenden Fall Helium, bezogen. Damit ergibt sich der nachfolgende Zusammenhang:

$$\frac{I_{28}}{I_4} = \frac{CF_{28}^{ACR} \varphi_{ACR} + CF_{28}^{AA} \varphi_{AA} + CF_{28}^{AcOH} \varphi_{AcOH} + CF_{28}^{CO} \varphi_{CO} + CF_{28}^{CO_2} \varphi_{CO_2}}{CF_4^{He} \varphi_{He}}$$

Gleichung 4.2

CF_m^i : Kalibrierfaktor auf der Masse m eines Fragmentes der Komponente i

φ_i : Volumenanteil der Komponente i

Für alle anderen in der Messmatrix zugewiesenen Massen gilt dies analog. Der Kalibrierfaktor CF_4^{He} des Standardgases Helium ist stets eins. Ein vollständiger Messdurchlauf über alle definierten mz^{-1} -Verhältnisse liefert ein überbestimmtes Gleichungssystem, welches computergestützt nach den einzelnen Volumenanteilen aufgelöst wird. Da die Anzahl der Gleichungen die der Variablen übersteigt, ist das System überdefiniert und besitzt somit keine analytisch eindeutige Lösung. Abhilfe schafft das von der Software Quadstar[®] angewendete Eliminationsverfahren nach Givens. Hierbei werden die Volumenanteile nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrats bestimmt.^[119] Die für die in dieser Arbeit verwendeten Messmatrizen und Einstellungen des Massenspektrometers können dem Anhang (Kapitel 9.2) entnommen werden.

4.4.2. Reaktionen

Wie bereits unter Kapitel 4.4.1 angeführt werden beide Reaktionssysteme durch die jeweiligen Aldehyde und Carbonsäuren sowie durch die Komponenten Essigsäure, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasser und Sauerstoff ausreichend beschrieben. Für die weitere Auswertung ist die Kenntnis der Stöchiometrie der zur Bildung dieser Komponenten ablaufenden Reaktionen erforderlich. Ausgehend von Acrolein sind diese nachfolgend aufgeführt:

Selektivoxidation



Bildung von Essigsäure



Totaloxidation

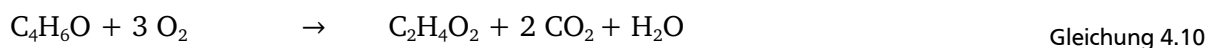
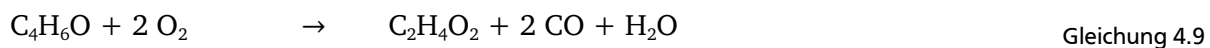


Analog ergeben sich für Methacrolein die folgenden Reaktionsgleichungen:

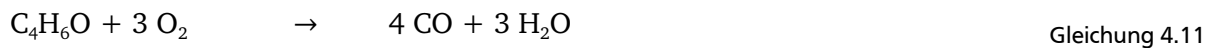
Selektivoxidation



Bildung von Essigsäure



Totaloxidation



4.4.3. Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Für die Auswertung der Experimente muss berücksichtigt werden, dass die betrachteten Partial- und Totaloxidationen nicht volumenkonstant verlaufen (vgl. Kapitel 4.4.2). Da sich die Ausgabe der Messdaten jedoch auf die Volumenanteile und nicht auf die Stoffmengenströme der Reaktanden bezieht, ist entweder deren Umrechnung unter Annahme des idealen Gasgesetzes (siehe Gleichung 4.29) oder, wie hier gezeigt, die Einführung eines Volumenkorrekturfaktors F (Gleichung 4.13) erforderlich:

$$F = \frac{\dot{V}_{ges}^{aus}}{\dot{V}_{ges}^{ein}} \quad \text{Gleichung 4.13}$$

\dot{V}_{ges}^{ein} : Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang

\dot{V}_{ges}^{aus} : Gesamtvolumenstrom am Reaktorausgang

Da der Stoffmengenstrom des Inertgases über die Reaktion hinweg konstant ist, kann unter Berücksichtigung folgender Beziehung $\dot{V}_{He} = \varphi_{He} \cdot \dot{V}_{ges}$ der Volumenkorrekturfaktor wie folgt bestimmt werden:

$$F = \frac{\dot{V}_{He}^{aus} \cdot \varphi_{He}^{ein}}{\dot{V}_{He}^{ein} \cdot \varphi_{He}^{aus}} = \frac{\varphi_{He}^{ein}}{\varphi_{He}^{aus}} \quad \text{Gleichung 4.14}$$

φ_i^{ein} : Volumenanteil der Komponente i im Eingangsvolumenstrom

φ_i^{aus} : Volumenanteil der Komponente i im Ausgangsvolumenstrom

Der Volumenkorrekturfaktor F kann für die Auswertung aller Experimente bei welchen sich die Zusammensetzung des Feeds nicht ändert, wie etwa den in dieser Arbeit durchgeführten Performance-Experimenten, verwendet werden. Bei konzentrationsprogrammierten Experimenten, wo sich beispielsweise der Anteil des Inertgases sehr schnell ändert, ist die Umrechnung der Volumenanteile in Stoffmengenströme bzw. Stoffmengen zwingend erforderlich.

Performance-Experimente

Unter Einbeziehung des Volumenkorrekturfaktors können für die Performance-Experimente direkt aus den Volumenanteilen die Kenngrößen Umsatz X_i , Selektivität S_i und Ausbeute Y_i berechnet werden. Somit ergeben sich für die Oxidation von Acrolein die Gleichungen 4.15 bis 4.19 und für Methacrolein 4.20 bis 4.24:

$$X_{ACR} = 1 - \frac{\varphi_{ACR}^{aus} \cdot F}{\varphi_{ACR}^{ein}} \quad \text{Gleichung 4.15}$$

$$S_{AA} = \frac{\varphi_{AA}^{aus} \cdot F - \varphi_{AA}^{ein}}{\varphi_{ACR}^{ein} - \varphi_{ACR}^{aus} \cdot F} \quad S_{AcOH} = \frac{\varphi_{AcOH}^{aus} \cdot F - \varphi_{AcOH}^{ein}}{\varphi_{ACR}^{ein} - \varphi_{ACR}^{aus} \cdot F} \quad \text{Gleichung 4.16 / 4.17}$$

$$Y_{AA} = \frac{\varphi_{AA}^{aus} \cdot F - \varphi_{AA}^{ein}}{\varphi_{ACR}^{ein}} \quad Y_{AcOH} = \frac{\varphi_{AcOH}^{aus} \cdot F - \varphi_{AcOH}^{ein}}{\varphi_{ACR}^{ein}} \quad \text{Gleichung 4.18 / 4.19}$$

$$X_{MAC} = 1 - \frac{\varphi_{MAC}^{aus} \cdot F}{\varphi_{MAC}^{ein}} \quad \text{Gleichung 4.20}$$

$$S_{MAA} = \frac{\varphi_{MAA}^{aus} \cdot F - \varphi_{MAA}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein} - \varphi_{MAC}^{aus} \cdot F} \quad S_{AcOH} = \frac{\varphi_{AcOH}^{aus} \cdot F - \varphi_{AcOH}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein} - \varphi_{MAC}^{aus} \cdot F} \quad \text{Gleichung 4.21 / 4.22}$$

$$Y_{MAA} = \frac{\varphi_{MAA}^{aus} \cdot F - \varphi_{MAA}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein}} \quad Y_{AcOH} = \frac{\varphi_{AcOH}^{aus} \cdot F - \varphi_{AcOH}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein}} \quad \text{Gleichung 4.23 / 4.24}$$

Die Volumenanteile der Gase am Reaktoreingang werden innerhalb der TP-Experimente aus dem arithmetischen Mittel über 50 Messpunkte, vor Beginn der eigentlichen Heizrampe, bezogen. Im Falle von isothermen Experimenten werden die Volumenanteile am Reaktoreingang aus Experimenten unterhalb der Reaktionstemperatur gewonnen.

Konzentrationsprogrammierte Experimente

Im Falle der in dieser Arbeit angewendeten konzentrationsprogrammierten Experimente (vgl. Kapitel 4.3.4, 4.3.5 und 4.3.7) ändert sich die Zusammensetzung des Feeds während des Experiments. Daher müssen für deren Auswertung die vom MS erhaltenen Volumenanteile zunächst in Stoffmengenströme umgerechnet werden. Hierzu dienen, unter Annahme eines idealen Verhaltens der Gase, die nachfolgenden Gleichungen:

$$\dot{n}_i = \frac{p \cdot \dot{V}_i}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 4.25}$$

$$\dot{V}_i = \varphi_i \cdot \dot{V}_{ges} \quad \text{Gleichung 4.26}$$

$$\dot{V}_{ges} = \dot{V}_{0, \text{ein}} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \quad \text{Gleichung 4.27}$$

$$\dot{V}_i = \varphi_i \cdot \dot{V}_{0, \text{ein}} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \quad \text{Gleichung 4.28}$$

$$\dot{n}_i = \varphi_i \cdot \frac{\dot{V}_{0, \text{ein}}}{R} \cdot \frac{p_0}{T_0} \quad \text{Gleichung 4.29}$$

R : universelle Gaskonstante

p_0 : Standard-Druck

φ_i : Volumenanteil der Komponente i in %

p : Druck in der Apparatur

\dot{V}_i : Volumenstrom der Komponente i

T_0 : Standard Temperatur

\dot{V}_{ges} : Gesamtvolumenstrom

T : Temperatur im Reaktor

$\dot{V}_{0, \text{ein}}$: Volumenstrom am Reaktoreingang (20 mL min⁻¹) bei STP

\dot{n}_i : Stoffmengenstrom der Komponente i

Prinzipiell lassen sich mit den Stoffmengenströmen ebenfalls die reaktionstechnischen Kennzahlen berechnen. Da jedoch speziell bei den betrachteten Pulsreduktionen die Werte dieser Kennzahlen für jeden einzelnen Puls zu betrachten sind, werden diese nicht mit den Stoffmengenströmen sondern mit den Stoffmengen während eines definierten Zeitintervalls ermittelt (Gleichung 4.30).

$$n_i = \int_{t_0}^{t_1} \dot{n}_i dt$$

Gleichung 4.30

n_i : integrierte Stoffmenge der Komponente i im betrachteten Zeitintervall

t_0 : Anfang des betrachteten Zeitintervalls.

t_1 : Ende des betrachteten Zeitintervalls.

Für die Pulsexperimente entsprechen die Zeitintervalle den jeweiligen Pulsbreiten. Somit werden die erhaltenen Stoffmengenströme für jede Komponente jeweils von Pulsanfang bis Pulsende integriert. Im Falle der Sprungreduktionen wird, sofern nicht anders beschrieben, ein Zeitintervall von zehn Minuten nach dem Umschalten des 4-Wegeventils betrachtet.

Die zur Berechnung der Kenngrößen Umsatz X_i , Selektivität S_i und Ausbeute Y_i . benötigten Eingangsstoffmengen stammen aus entsprechenden Leerrohrexperimenten mit Quarzglaswolle als Katalysatordummy. Für Experimente mit Acrolein folgt damit:

$$X_{ACR} = 1 - \frac{n_{ACR}^{aus}}{n_{ACR}^{ein}}$$

Gleichung 4.31

$$S_{AA} = \frac{n_{AA}^{aus} - n_{AA}^{ein}}{n_{ACR}^{ein} - n_{ACR}^{aus}}$$

$$S_{AcOH} = \frac{n_{AcOH}^{aus} - n_{AcOH}^{ein}}{n_{ACR}^{ein} - n_{ACR}^{aus}}$$

Gleichung 4.32 / 4.33

$$Y_{AA} = \frac{n_{AA}^{aus} - n_{AA}^{ein}}{n_{ACR}^{ein}},$$

$$Y_{AcOH} = \frac{n_{AcOH}^{aus} - n_{AcOH}^{ein}}{n_{ACR}^{ein}}$$

Gleichung 4.34 / 4.35

Analog hierzu für die Experimente mit Methacrolein als Reduktionsmittel:

$$X_{MAC} = 1 - \frac{n_{MAC}^{aus}}{n_{MAC}^{ein}}$$

Gleichung 4.36

$$S_{MAA} = \frac{n_{MAA}^{aus} - n_{MAA}^{ein}}{n_{MAC}^{ein} - n_{MAC}^{aus}},$$

$$S_{AcOH} = \frac{n_{AcOH}^{aus} - n_{AcOH}^{ein}}{n_{MAC}^{ein} - n_{MAC}^{aus}}$$

Gleichung 4.37 / 4.38

$$Y_{MAA} = \frac{n_{MAA}^{aus} - n_{MAA}^{ein}}{n_{MAC}^{ein}},$$

$$Y_{AcOH} = \frac{n_{AcOH}^{aus} - n_{AcOH}^{ein}}{n_{MAC}^{ein}}$$

Gleichung 4.39 / 4.40

4.4.4. Elementbilanzen

Die Elementbilanzen liefern einerseits eine Aussage über die Qualität der Messung, andererseits kann eine von eins abweichende Bilanz beispielsweise auch in einer Vercokung der Katalysatoroberfläche, der Adsorption von Reaktanden oder nicht erfasster Komponenten begründet liegen. Die Bilanzen von Kohlenstoff EB_C , Wasserstoff EB_H und Sauerstoff EB_O berechnen sich für die Umsetzung von Acrolein gemäß der Gleichungen 4.41 bis 4.43 sowie für die Oxidation von Methacrolein mit den Gleichungen 4.44 bis 4.46:

$$EB_C = \frac{(3 \cdot n_{ACR}^{aus} + 3 \cdot n_{AA}^{aus} + 2 \cdot n_{AcOH}^{aus} + n_{CO_2}^{aus} + n_{CO}^{aus})}{(3 \cdot n_{ACR}^{ein} + 3 \cdot n_{AA}^{ein} + 2 \cdot n_{AcOH}^{ein} + n_{CO_2}^{ein} + n_{CO}^{ein})} \quad \text{Gleichung 4.41}$$

$$EB_H = \frac{(4 \cdot n_{ACR}^{aus} + 4 \cdot n_{AA}^{aus} + 4 \cdot n_{AcOH}^{aus} + 2 \cdot n_{H_2O}^{aus})}{(4 \cdot n_{ACR}^{ein} + 4 \cdot n_{AA}^{ein} + 4 \cdot n_{AcOH}^{ein} + 2 \cdot n_{H_2O}^{ein})} \quad \text{Gleichung 4.42}$$

$$EB_O = \frac{(n_{ACR}^{aus} + 2 \cdot n_{AA}^{aus} + 2 \cdot n_{AcOH}^{aus} + 2 \cdot n_{CO_2}^{aus} + n_{CO}^{aus})}{(n_{ACR}^{ein} + 2 \cdot n_{AA}^{ein} + 2 \cdot n_{AcOH}^{ein} + 2 \cdot n_{CO_2}^{ein} + n_{CO}^{ein})} \quad \text{Gleichung 4.43}$$

Für Experimente mit Methacrolein gilt entsprechend:

$$EB_C = \frac{(4 \cdot n_{MAC}^{aus} + 4 \cdot n_{MAA}^{aus} + 2 \cdot n_{AcOH}^{aus} + n_{CO_2}^{aus} + n_{CO}^{aus})}{(4 \cdot n_{MAC}^{ein} + 4 \cdot n_{MAA}^{ein} + 2 \cdot n_{AcOH}^{ein} + n_{CO_2}^{ein} + n_{CO}^{ein})} \quad \text{Gleichung 4.44}$$

$$EB_H = \frac{(6 \cdot n_{MAC}^{aus} + 6 \cdot n_{MAA}^{aus} + 4 \cdot n_{AcOH}^{aus} + 2 \cdot n_{H_2O}^{aus})}{(6 \cdot n_{MAC}^{ein} + 6 \cdot n_{MAA}^{ein} + 4 \cdot n_{AcOH}^{ein} + 2 \cdot n_{H_2O}^{ein})} \quad \text{Gleichung 4.45}$$

$$EB_O = \frac{(n_{MAC}^{aus} + 2 \cdot n_{MAA}^{aus} + 2 \cdot n_{AcOH}^{aus} + 2 \cdot n_{CO_2}^{aus} + n_{CO}^{aus})}{(n_{MAC}^{ein} + 2 \cdot n_{MAA}^{ein} + 2 \cdot n_{AcOH}^{ein} + 2 \cdot n_{CO_2}^{ein} + n_{CO}^{ein})} \quad \text{Gleichung 4.46}$$

Die Berechnung der Elementbilanzen für die Performance-Experimente erfolgt, analog zur Ermittlung der reaktionstechnischen Kenngrößen, unter Verwendung des Volumenkorrekturfaktors F , die Gleichungen zur Berechnung sind im Anhang dieser Arbeit zu finden (Kapitel 9.7).

4.4.5. Ausgebauter Sauerstoff

Eine weitere interessante Größe, welche durch konzentrationsprogrammierte Reduktionen zugänglich ist, ist die vom Katalysator zur Verfügung gestellte Sauerstoffmenge. Da die einzige Sauerstoffquelle im Feedgas der Sauerstoff des jeweiligen Aldehyds ist, kann diese Größe aus der Differenz der eingetragenen und ausgetragenen Mengen sauerstoffhaltigen Komponenten berechnet werden:

$$n_{O,ausgebaut} = (n_{CO} + 2 \cdot n_{CO_2} + n_{H_2O} + 2 \cdot n_{AcOH} + 2 \cdot n_{Säure} + n_{Ald}) - n_{Ald}^{ein} \quad \text{Gleichung 4.47}$$

$n_{O,ausgebaut}$: aus dem Katalysator ausgebaute Sauerstoffmenge

n_{Ald}^{ein} : Stoffmenge an Aldehyd aus Leerrohrexperimenten

n_i : Stoffmenge der Komponente i aus dem Experiment mit Katalysator

n_{Ald} : Stoffmenge des nicht umgesetzten Aldehyds aus dem Experiment mit Katalysator

$n_{Säure}$: Stoffmenge der ungesättigten Carbonsäure aus dem Experiment mit Katalysator

4.4.6. Kohlenstoffablagerungen

Zusätzlich kann für die konzentrationsprogrammierten Reduktionen die auf dem Katalysator verbleibende Menge an Kohlenstoff ermittelt werden. Diese wird im Folgenden mit dem Überbegriff Coke bezeichnet und nicht weiter differenziert.

$$n_{coke} = x \cdot n_{Ald}^{ein} - (n_{CO} + n_{CO_2} + 2 \cdot n_{AcOH} + x \cdot n_{Säure} + x \cdot n_{Ald}) \quad \text{Gleichung 4.48}$$

n_{coke} : Menge an Kohlenstoff der auf dem Katalysator verbleibt

x : Faktor für die Anzahl der Kohlenstoffe - für Experimente mit Acrolein ($m=3$) bzw. Methacrolein ($m=4$)

n_{Ald}^{ein} : Stoffmenge an Aldehyd aus Leerrohrexperimenten

n_i : Stoffmenge der Komponente i aus dem Experiment mit Katalysator

n_{Ald} : Stoffmenge des nicht umgesetzten Aldehydes aus dem Experiment mit Katalysator

$n_{Säure}$: Stoffmenge der ungesättigten Carbonsäure aus dem Experiment mit Katalysator

5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, die auf der Grundlage der in Kapitel 3 beschriebenen Aufgabenstellung erarbeitet wurden, vorgestellt.

5.1. Charakterisierung des Modellkatalysators

Der gemäß Kapitel 4.2.2 hergestellte Modellkatalysator wurde mit den in Kapitel 4.2.3 aufgeführten Methoden charakterisiert. Abbildung 5.1 zeigt ausgewählte HREM-Aufnahmen des hydrothermal synthetisierten Mischoxides $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ unterschiedlicher Vergrößerungen.

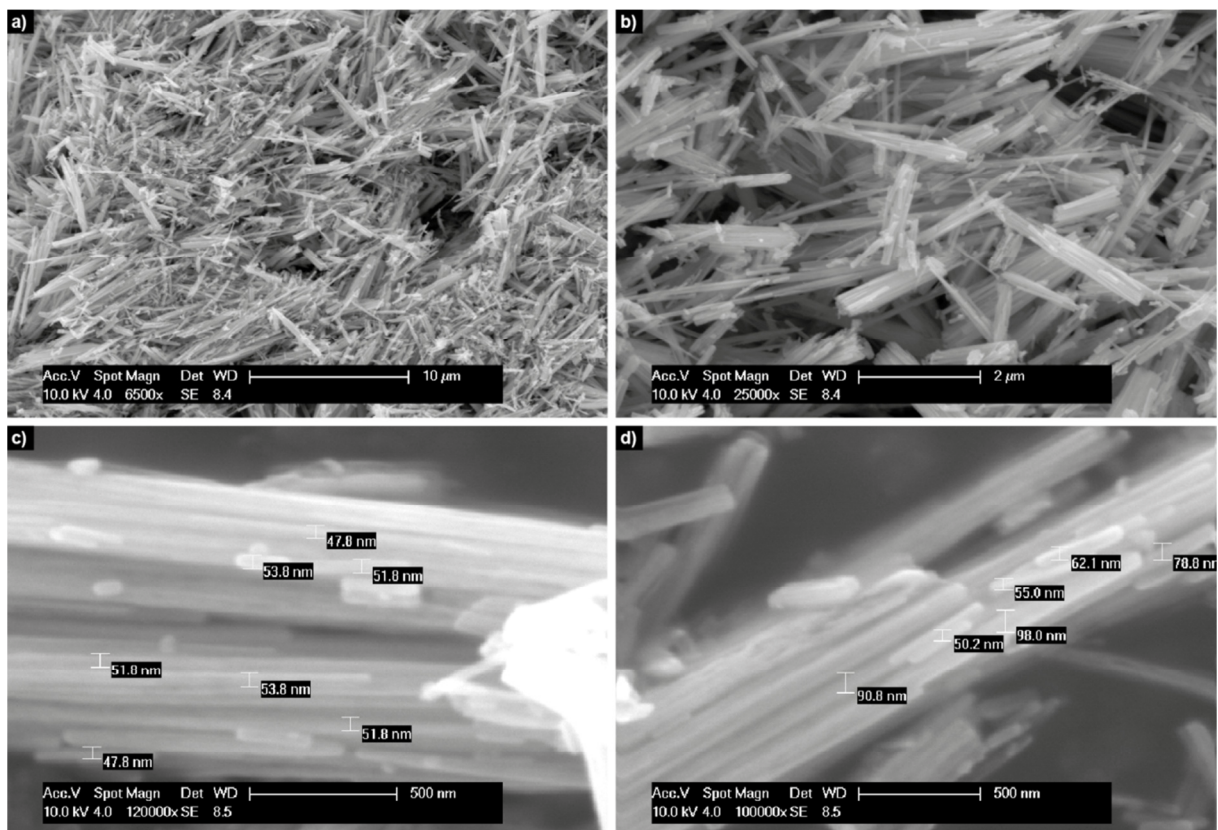


Abbildung 5.1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen des hydrothermal synthetisierten Mischoxides $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$. Gemessen mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV.

Wie aus der oben gezeigten Abbildung zu erkennen ist, handelt es sich bei dem Katalysator um nadelförmige nanoskalige Kristallite, deren Breite zwischen 40 und 100 nm variiert, während ihre Länge bis zu wenigen μm betragen kann. Somit weisen die Nadeln ein

Aspektverhältnis von etwa 20:1 auf. Neben einzelnen, freien Kristalliten sind auch Agglomerate einiger Kristallite zu beobachten (vgl. Abbildung 5.1 **b** und **c**). Poren auf bzw. in den Kristalliten können im Elektronenmikroskop nicht identifiziert werden.

Für eine Aussage über die tatsächlich zugängliche Oberfläche sowie mögliche Poren der Katalysatorpartikel wurde der hergestellte Katalysator mittels Stickstoffphysisorption, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, vermessen.

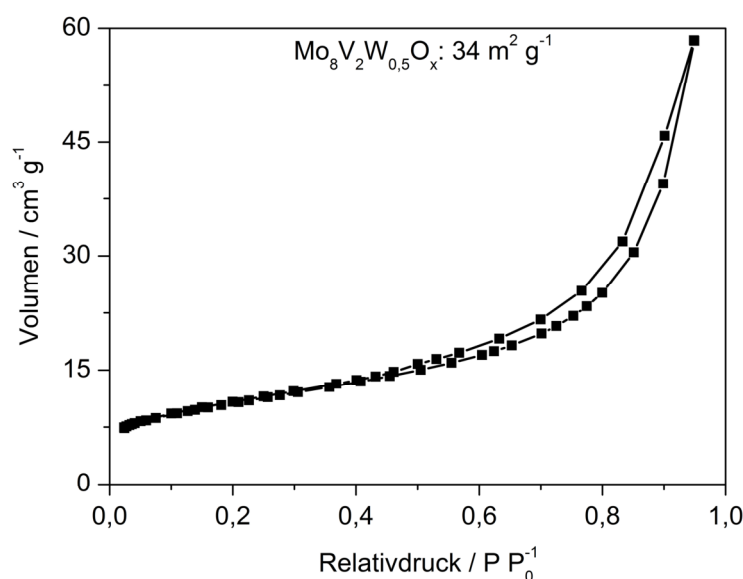


Abbildung 5.2: Ergebnis der Stickstoffphysisorptionsmessung des hergestellten Katalysators $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$.

Die Isotherme ist dem Typ II zuzuordnen, wie sie bei nicht- oder rein makroporösen Partikeln vorkommt. Bei der sehr schmalen Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsast der Stickstoffphysisorptionsmessung handelt es sich um eine Typ H3 Hysterese. Diese ist charakteristisch für makroporöse oder nicht-rigide Agglomeraten unporöser Partikel.^[120] Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorption bestätigen den Befund der elektronenmikroskopischen Untersuchung von porenlosen, nanokristallinen Katalysatorpartikeln, welche Agglomerate mit Partikelzwischenräumen im Bereich von Makroporen ausbilden. Die ermittelte BET-Oberfläche beträgt $34 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

Zusammenfassend lässt die Morphologie der Kristallite auf porenfreie stäbchenförmige Vollkörper schließen. Unter der idealisierten Annahme vollständig homogener Katalysatorpartikel wird eine Untersuchung und Abgrenzung von Oberflächen- bzw.

Bulksauerstoff erst ermöglicht. Da im Gegensatz zu vielen in der Literatur^[66] diskutierten Katalysatoren hier ein definierter Vollkörper vorliegt.

Die Kenntnis der Kristallstruktur der Katalysatorpartikel ist für die spätere Diskussion über die Quantität der Beteiligung des Katalysatorsauerstoffs erforderlich. Die hierfür durchgeführte XRD-Analyse erfolgte wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben und ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

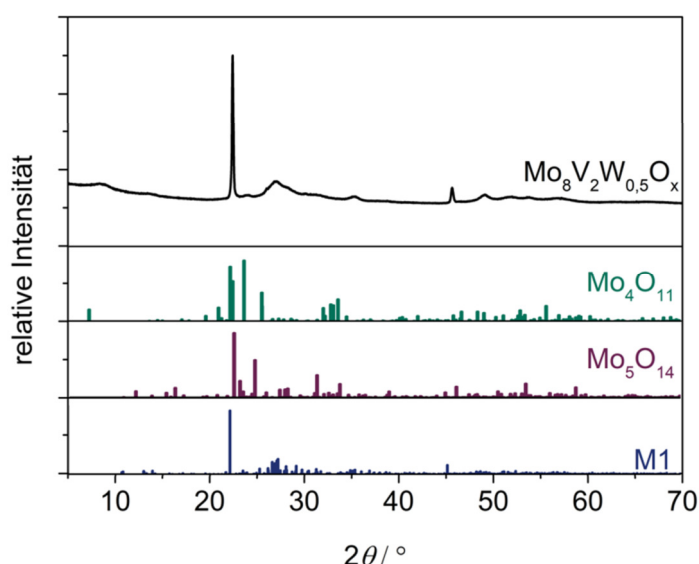


Abbildung 5.3: XRD des hergestellten HT-Katalysators der formalen Zielstöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ und literaturbekannter Phasen wie Mo_4O_{11} ^[40], Mo_5O_{14} ^[42] und der M1-Phase^[72] für die Acroleinoxidation.

Die XRD-Analyse des hergestellten Mischoxides bestätigt zum einen, dass es sich um nanokristalline Partikel handelt. Zum anderen kann über einen Vergleich mit literaturbekannten Daten eine Abschätzung zu vorhandenen Phasen getroffen werden. So sind in Abbildung 5.3 neben den Reflexen des eigens hergestellten Katalysators $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ auch die in der Literatur^[34, 48, 58] als aktive Phasen der Acroleinoxidation diskutierten Mo_4O_{11} , Mo_5O_{14} - sowie die M1-Phase, welche als isostrukturell zu den von UEDA et al. als aktive Phasen der Acroleinoxidation vorgeschlagenen $(\text{Mo},\text{V})\text{O}_x$ -Oxide^[59, 60] zu sehen ist (vgl. Kapitel 2.2.2), wiedergegeben. Alle in der Literatur diskutierten Phasen zeigen, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Kompositionen der vermessenen Katalysatoren, Übereinstimmungen mit dem hergestellten Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$. In der Literatur^[121] sind weitere hydrothermal hergestellte Mischoxide der Metalle Molybdän, Vanadium und Wolfram zu finden, deren Röntgenstrukturanalyse mit den eigens hergestellten übereinstimmt (vgl.

Abbildung 9.2). Eine genauere Zuordnung ist jedoch aufgrund der Nanokristallinität nicht gegeben.

Die Stöchiometrie des hergestellten Katalysators wurde mit Hilfe zweier verschiedener Analysemethoden untersucht. Diese sind, wie unter 4.2.3 beschrieben, die Analyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), womit Informationen über den Katalysator insgesamt gewonnen werden, und die Photoelektronenspektroskopie (XPS), mit welcher speziell die Oberflächenkomposition betrachtet werden kann.

Die ICP-OES Analyse für den hergestellten Katalysator der formalen Stöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ergab eine Zusammensetzung von $\text{Mo}_8\text{V}_{1,5}\text{W}_{0,6}\text{O}_x$. Der präparierte Katalysator ist im Hinblick auf die Zielstöchiometrie leicht Vanadium abgereichert.

Die Oberflächenkomposition des hergestellten Katalysators wurde, wie bereits erwähnt, mittels Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Die nachfolgende Abbildung 5.4 zeigt einen Ausschnitt des XPS-Spektrums der analysierten Katalysatorprobe.

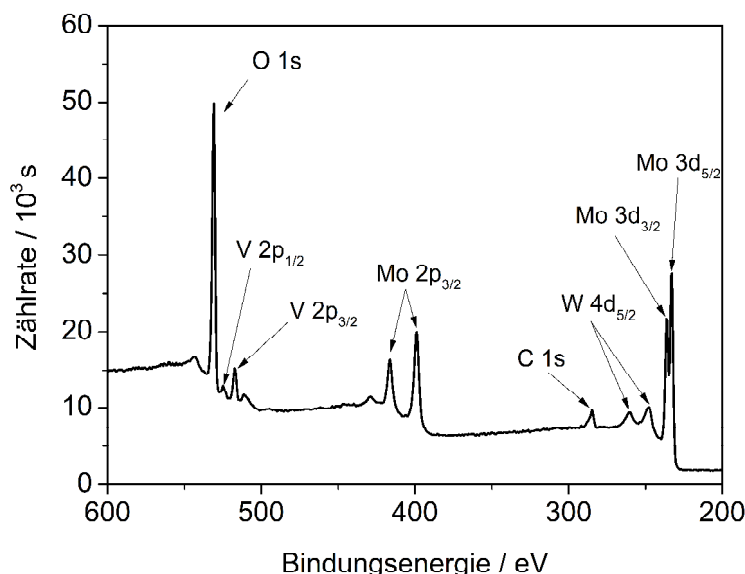


Abbildung 5.4: Ausschnitt des XPS-Spektrums im Bindungsenergiebereich zwischen 600 und 200 eV mit den betrachteten Atomorbitalen der Atome O, C, Mo, V und W.

Über die Integration der einzelnen Atomorbitale ist die Zusammensetzung der Oberfläche zugänglich. Die erhaltene Oberflächenkomposition des hergestellten Mischoxides ist in Tabelle 5.1 wiedergegeben.

Tabelle 5.1: Bindungsenergien der Atomorbitale und den daraus resultierenden Atom% der Oberfläche des präparierten Mischoxides der formalen Stöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$.

Atomorbital	Bindungsenergie / eV	Atom%	Stöchiometrie
C 1s	284,8	14,44	7,3
O 1s	530,8	64,19	32,6
Mo 3d _{5/2}	232,9	15,74	8,0
V 2p _{3/2}	517,1	3,35	1,8
W 4d _{5/2}	247,7	2,27	1,1

Die mittels XPS erhaltene Oberflächenkomposition des hergestellten Katalysators lautet $\text{Mo}_8\text{V}_{1,8}\text{W}_{1,1}\text{O}_{32,6}$. Somit ist die Oberfläche des Katalysators, im Vergleich zum Bulk, mit Wolfram angereichert. Formal kann diese Anreicherung auch von einer Überlagerung mit Molybdän resultieren.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die hergestellten hydrothermalen Mischoxide mit der Zielstöchiometrie in guter Näherung übereinstimmen. Tabelle 5.2 fasst die Ergebnisse der angewendeten Charakterisierungsmethoden zusammen.

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Charakterisierung des HT-Katalysators.

	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$
BET / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	34
Partikel	nanoskalige Stäbchen, Aspektverhältnis ¹ von 20:1
ICP-OES	$\text{Mo}_{8,0}\text{V}_{1,5}\text{W}_{0,6}\text{O}_x$
XPS	$\text{Mo}_{8,0}\text{V}_{1,8}\text{W}_{1,1}\text{O}_{32,6}$
XRD	nanokristallin , Mo_5O_{14} ähnlich

¹ = Beispielhaft für eine angenommen Länge von 1 μm und einer Breite von 50 nm.

5.2. Referenzierung der neuen Apparatur

Dieses Kapitel dient einer Verifizierung der mit der neu aufgebauten Apparatur (siehe Kapitel 4.1) erhaltenen Ergebnisse. Hierdurch soll sichergestellt werden, dass die erhaltenen Ergebnisse nicht durch apparative Unterschiede von jenen vorangegangener Arbeiten^[15, 81] abweichen. Für diese Verifizierung dienen TPReaktionsexperimente mit Acrolein an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ Mischoxiden, jeweils mit und ohne Wasserzusatz in der Gasphase. Der positive Einfluss von Wasser ist, wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, literaturbekannt^[82, 91, 92] und Gegenstand zahlreicher Publikationen.^[7, 15, 81, 89, 122] Er dient im Folgenden als zusätzliches Kriterium für den Vergleich der erhaltenen Ergebnisse der verschiedenen Apparaturen sowie der hergestellten Katalysatoren, wurde jedoch in dieser Arbeit nicht vertiefend untersucht. Die Ergebnisse der Referenzexperimente sind in Abbildung 5.5 vergleichend dargestellt.

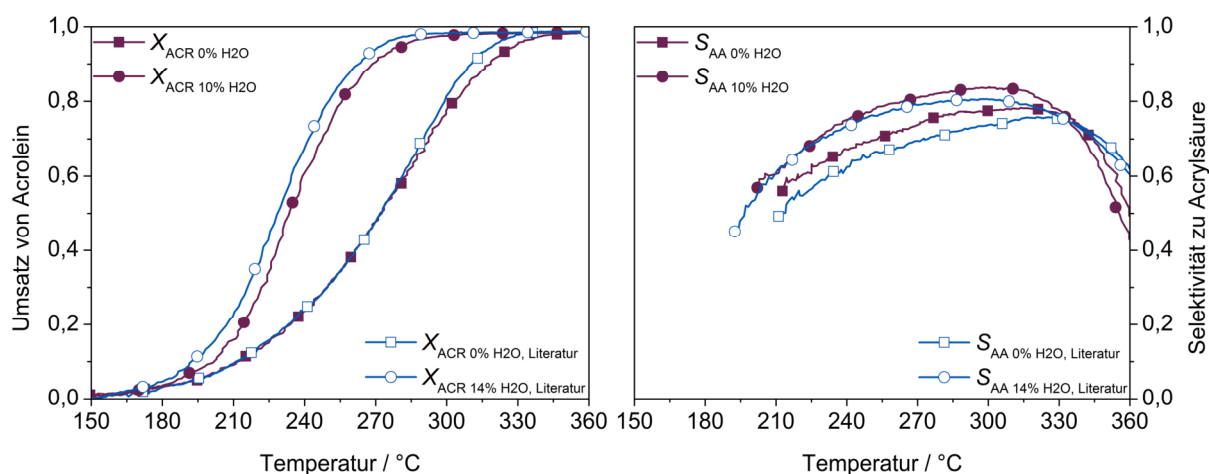


Abbildung 5.5: Aus TPReaktionen erhaltene Umsatz- (links) und Selektivitätskurven (rechts) an 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ mit Wasser (Rechtecke) und ohne (Kreise). Messdaten der neuen Apparatur (ausgefüllte Symbole) im Vergleich zu Literaturdaten^[15] (leere Symbole). Feed: 5 Vol.% ACR, 10 Vol.% O_2 , (10 bzw. 14 Vol.% H_2O), $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP).

Unter vergleichbaren Bedingungen liefert die neu aufgebaute Kinetikapparatur Umsatzverläufe welche mit jenen aus der Literatur^[15] annähernd deckungsgleich sind. Dies gilt sowohl für die Messungen ohne als auch mit Wasser in der Gasphase. Die bessere Performance des Referenzexperiments mit Wasserdampf^[15] ist mit der um 4 % erhöhten Wasserkonzentration zu erklären. Die geringen Unterschiede im Verlauf der ermittelten Selektivitäten, ohne Wasser maximal 3 % und mit Wasser maximal 4 %, liegen im Bereich der Ermittlungsgenauigkeit dieser Größe.

Zusammenfassend wirken sich die apparativen Unterschiede nicht auf die Ergebnisse aus.

5.3. Performance von $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ in den Selektivoxidationen

Nachdem zuvor die Kinetikapparatur referenziert und die erhaltenen Ergebnisse verifiziert werden konnten, befasst sich dieses Kapitel mit der Untersuchung der Reaktionssysteme. Zunächst werden die Einflüsse von Gasphasenoxidationen sowie mögliche Folgeoxidationen betrachtet. Abschließend wird die Performance des Modellkatalysators in den beiden Selektivoxidationen verglichen. Durch diese Experimente wird ein Temperaturfenster für die weiterführenden Studien dieser Arbeit festgelegt.

Das experimentelle Vorgehen dieses Kapitels ist schematisch in Abbildung 5.6 dargestellt.

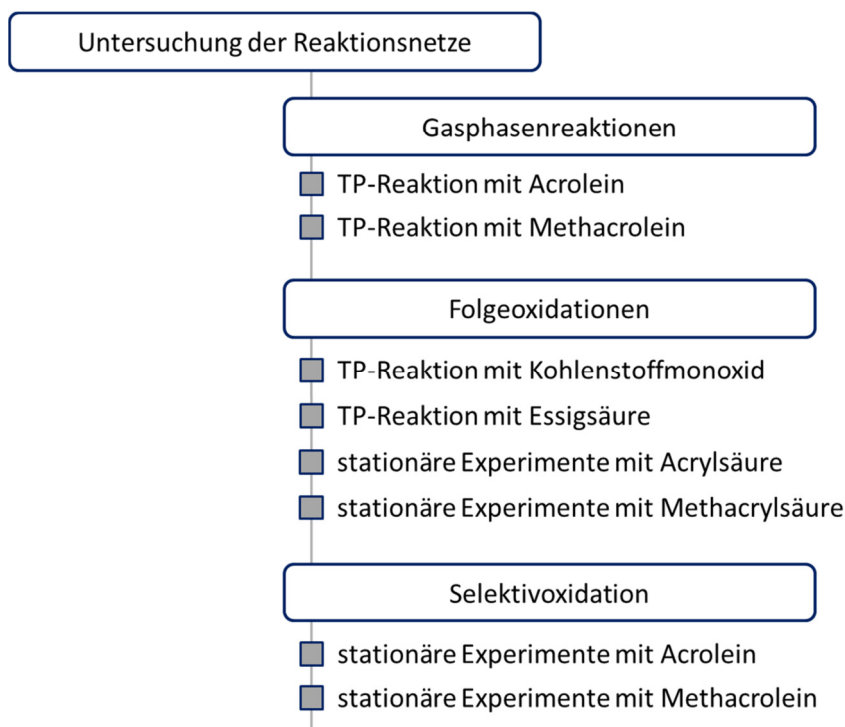


Abbildung 5.6: Schematische Übersicht der in diesem Kapitel durchgeführten Experimente.

5.3.1. Einfluss der Gasphasenoxidation

Zur Eingrenzung des zu betrachtenden Temperaturfensters beider Partialoxidationen nach oben hin dienen Blindmessungen. Hierbei wird das jeweilige Feedgas durch einen leeren, lediglich mit Quarzglaswollestopfen versehenen, Rohrreaktor geleitet. Die Quarzglaswolle soll

das Katalysatorbett simulieren, um eine, im Vergleich zu Experimenten mit Katalysator, ähnliche Verweilzeit im Reaktor zu erzielen.

Die Ergebnisse der Leerrohrexperimente zeigen unabhängig vom untersuchten Aldehyd eine einsetzende Gasphasenoxidation ab Temperaturen oberhalb von 340 °C. Als Reaktionsprodukte werden Totaloxidationsprodukte (CO , CO_2 und H_2O) sowie Essigsäure detektiert. Die Bildung von Acryl- bzw. Methacrylsäure kann jedoch in keinem Fall beobachtet werden. Dies wird auch durch den Zusatz von Wasserdampf nicht erreicht. Generell ist festzustellen, dass eine Zugabe von Wasserdampf keinen Einfluss auf die Gasphasenoxidation hat. In Abbildung 5.7 sind die Verläufe der gemessenen Volumenanteile für die Leerrohr-TPReaktionen beider Aldehyde mit und ohne zusätzlichem Wasser in der Gasphase dargestellt.

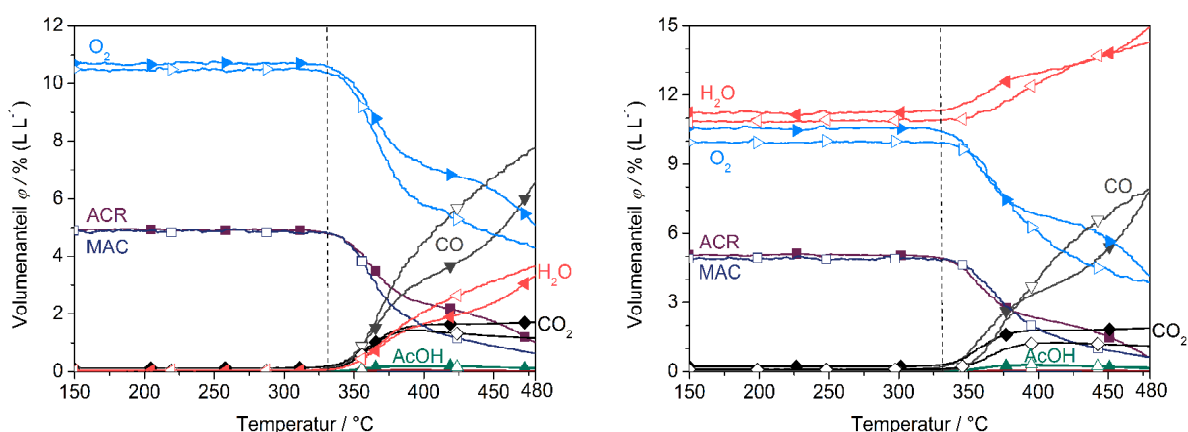


Abbildung 5.7: TPReaktionen mit 5 % Aldehyd, 10 % O_2 (links) und 5 % Aldehyd, 10 % O_2 und 10 % H_2O (rechts) im Leerrohr. Die Linien stellen die Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht. Die vertikalen, gestrichelten Linien markieren den Beginn der einsetzenden Gasphasenoxidationen.

Dieser Befund ist literaturbekannt^[15, 81, 118, 122]. Hier schwanken die Angaben über das Einsetzen der Gasphasenreaktionen zwischen 350 bis 360 °C. Die in dieser Arbeit festgestellte, niedrigere Temperatur von 340 °C kann mit apparativen Unterschieden, wie etwa des längeren U-Rohrreaktors und des unterschiedlichen Ofens (vgl. Kapitel 4.1.3), erklärt werden. Aussagen über die katalytische Aktivität der betrachteten Modellkatalysatoren werden somit ab einer Temperatur von 340 °C durch die Gasphasenreaktionen limitiert. Aus diesem Grund werden alle Experimente nur bis zu einer Temperatur von maximal 330 °C interpretiert.

5.3.2. Einfluss der Folgeoxidationen

Die Kenntnis über ablaufende Folgeoxidationen von am Katalysator gebildeten Produkten ist für eine Interpretation der Selektivoxidationen notwendig und wurde an sprühgetrockneten Mo/V/W-Mischoxiden bereits untersucht.^[82] Da sich hydrothermal synthetisierte Mischoxide im Vergleich zu sprühgetrockneten als wesentlich aktiver in der Selektivoxidation von Acrolein dargestellt haben^[92], ist eine Betrachtung dieser Reaktionen am hydrothermal hergestellten Modellkatalysator erforderlich. Die Aktivität hydrothormaler Mo/V/W-Mischoxide gegenüber Methacrylsäure ist bereits in früheren Arbeiten^[15] untersucht worden und wird deshalb in der vorliegenden Arbeit exemplarisch überprüft.

Zunächst werden die Produkte der unselektiv ablaufenden Oxidation, Kohlenstoffmonoxid und Essigsäure, mittels TPReaktion am Katalysator betrachtet. Anschließend wird für die Zielprodukte Acrylsäure und Methacrylsäure deren Umsetzung am Katalysator in isothermen Experimenten untersucht.

Kohlenstoffmonoxid und Essigsäure

Die Verläufe der erhaltenen Volumenanteile aus TPReaktionen mit Kohlenstoffmonoxid und Essigsäure sind in der nachfolgenden Abbildung 5.8 gezeigt.

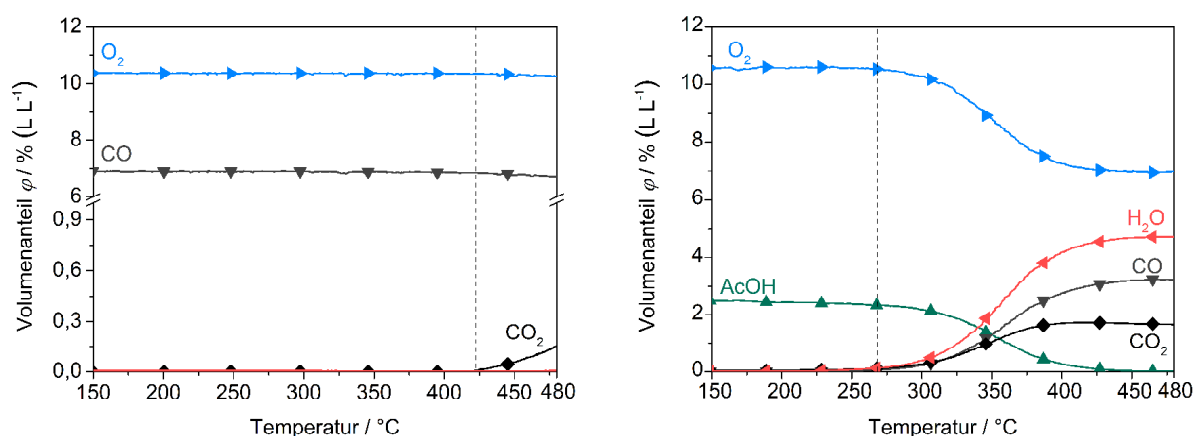


Abbildung 5.8: TPReaktionen mit 7 % CO, 10 % O₂ (links) und 2,5 % AcOH, 10 % O₂ (rechts) an jeweils 50 mg Mo₈V₂W_{0,5}O_x. Die Linien stellen die Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht. Die vertikalen, gestrichelten Linien markieren den Beginn der Umsetzung des betrachteten Moleküls.

Kohlenstoffmonoxid wird erst oberhalb von 420 °C zu CO₂ umgesetzt. Somit wird einmal am Katalysator gebildetes CO im betrachteten Temperaturfenster nicht weiter zu CO₂ umgesetzt.

Essigsäure hingegen wird bereits ab 270 °C und somit im zu untersuchenden Temperaturbereich am Katalysator zu den Totaloxidationsprodukten weiter umgesetzt. Hier ist jedoch festzustellen, dass der Umsatz der Säure bis 330 °C bei maximal 10 % liegt, erst bei höheren Temperaturen steigt dieser merklich an, bis bei etwa 425 °C Vollumsatz erreicht wird.

Methacryl- und Acrylsäure

Wie eingangs erwähnt, sind die Folgeoxidationen von Acrylsäure und Methacrylsäure an unterschiedlichen Mischoxidkatalysatoren literaturbekannt.^[15, 82] So konnte MENNING^[15] anhand von TPReaktionen an hydrothermal synthetisierten Mo/V/W-Mischoxiden zeigen, dass Methacrylsäure bereits ab 230 °C umgesetzt wird. Da die Vergleichbarkeit der verwendeten hydrothermalen Mischoxide und der Apparaturen gegeben ist (Kapitel 5.1.4) wird in dieser Arbeit auf die TPReaktionen der Carbonsäuren verzichtet und die Folgeoxidation anhand von stationären Experimenten bei ausgewählten Temperaturen ermittelt.

Die Verläufe der erhaltenen Volumenanteile eines isothermen Experiments mit Methacrylsäure sind in Abbildung 5.9 wiedergegeben.

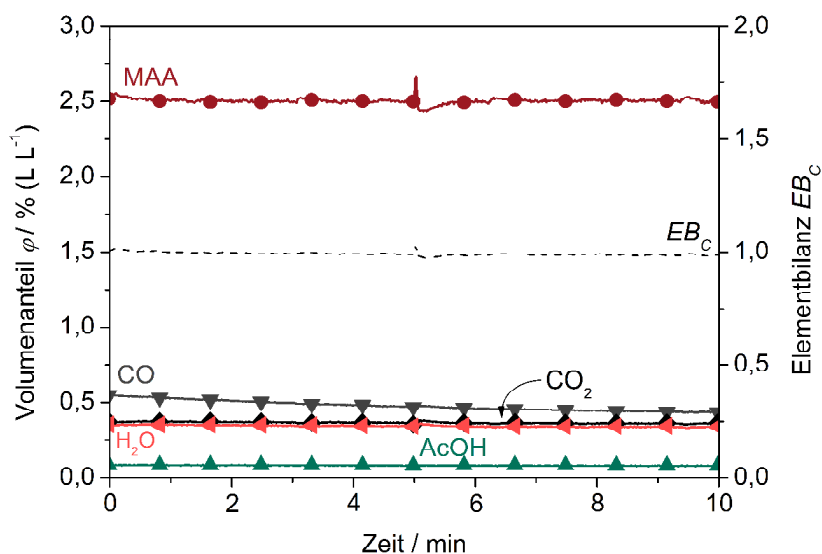


Abbildung 5.9: Verlauf der Volumenanteile und der Kohlenstoffelementbilanz eines isothermen Experiments mit MAA an 51,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 300 °C. Feed: 3,2 Vol.-% MAA, 10,2 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 mL min^{-1} (STP). Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich einer besseren Übersicht.

Der verwendete Modellkatalysator zeigt unter den gewählten Bedingungen im stationären Experiment bei 300 °C gegenüber Methacrylsäure einen mit der Literatur^[15] vergleichbaren Umsatz von 22 %. Es werden hauptsächlich Totaloxidaionsprodukte gebildet, in geringerem Maße jedoch auch Essigsäure. Die Elementbilanz für Kohlenstoff EB_c liegt über den gesamten Messbereich bei eins. Somit werden alle relevanten kohlenstoffhaltigen Komponenten erfasst. Eine Vercokung des Katalysators bei Beaufschlagung von Methacrylsäure kann im stationären Experiment nicht beobachtet werden. Somit wird die Selektivoxidation von Methacrolein am Modellkatalysator von einer Folgeoxidation von Methacrylsäure begleitet. Dies bestätigt die Ergebnisse von MENNING^[15] aus TPReaktionsexperimenten mit der Säure an hydrothermalen Mischoxiden der gleichen Komposition.

Für Acrylsäure existieren solche Vergleichsmessungen an hydrothermal hergestellten Mischoxiden nicht. ENDRES konnte an sprühgetrockneten Mischoxiden eine Aktivität der Katalysatoren gegenüber Acrylsäure ab Temperaturen von 280 °C anhand von TPReaktionen feststellen.^[82] Für den hydrothermal synthetisierten Modellkatalysator, der sich bei der Acroleinoxidation^[15, 92] als wesentlich aktiver herausgestellt hat, sind die Verläufe der Volumenanteile aus stationären Experimenten mit Acrylsäure in Abbildung 5.10 dargestellt.

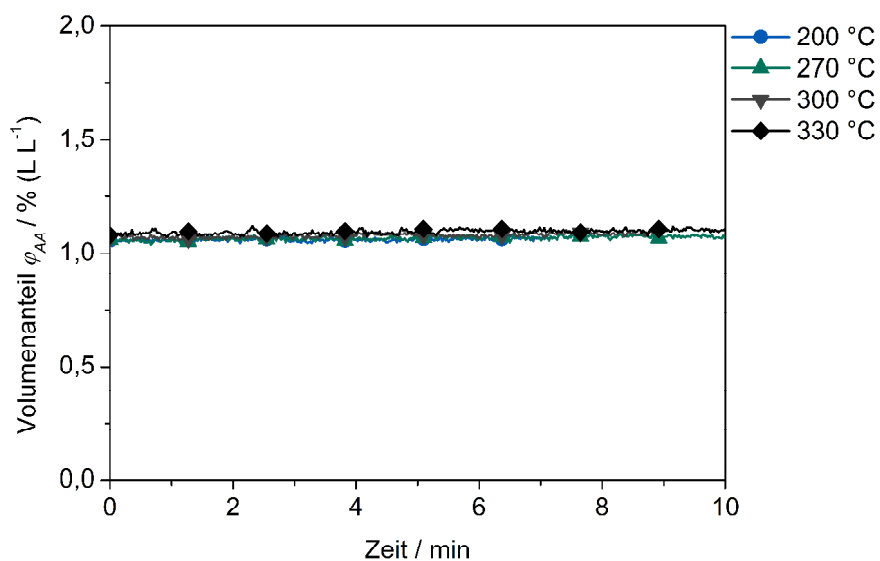


Abbildung 5.10: Verlauf der Volumenanteile von isothermen Experimenten mit Acrylsäure bei unterschiedlichen Temperaturen an 50,8 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$. Feed: 1,1 Vol.-% AA, 9,9 Vol.-% O_2 , $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP). Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich einer besseren Übersicht.

Anders als für Methacrylsäure kann für Acrylsäure im untersuchten Reaktionsbereich kein Umsatz beobachtet werden. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von ENDRES aus transienten Experimenten an sprühgetrockneten Mischoxiden.^[82] ENDRES postulierte, auf Basis von Sprungexperimenten, weiterhin das Vorhandensein unterschiedlicher Aktivzentren für die Acrolein und die Acrylsäureoxidation, da sich die beiden Reduktionsmittel nicht gegenseitig beeinflussten. Demnach könnte eine mögliche Erklärung für den Unterschied der Ergebnisse das Wegfallen dieses zweiten Aktivzentrums sein. Die Ursache hierfür wiederum könnte zum einen intrinsisch mit der unterschiedlichen Synthese der Mischoxide verknüpft sein. Beispielsweise könnten bei der hydrothermalen Mischoxidsynthese weniger oder vielleicht keine Aktivzentren für die Acrylsäureoxidation gebildet werden. Zum anderen könnte die Art der durchgeführten Experimente der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse sein. Unter der Annahme, dass sich die Reoxidation der beiden postulierten Aktivzentren in ihrer Aktivierungsenergie unterscheiden würden, könnte dies zu unterschiedlichen Ergebnissen im Vergleich von transienten zu stationären Experimenten führen. Wenn beispielsweise die Reoxidation eines Acrylsäurezentrums erst oberhalb von 330 °C ablaufen würde, dann wären die stationären Umsätze unterhalb dieser Temperatur gleich null. Im transienten Experiment hingegen, in welchem der Katalysator von einem hochoxidierten Zustand startet (vgl. Kapitel 4.3.1) und somit ausreichend Aktivzentren vorhanden sein könnten, wäre die

Beobachtung eines Umsatzes der Säure möglich. Worin die Unterschiede der Ergebnisse begründet sind, lässt sich in diesem Kapitel nicht genauer feststellen. Die Folgeoxidation von Acrylsäure unter transienten Bedingungen wird jedoch in den folgenden Kapiteln (vgl. Kapitel 5.5.6) aufgegriffen und diskutiert.

Zusammenfassend kann für die Folgeoxidationen festgehalten werden, dass sowohl Essigsäure als auch Methacrylsäure im Temperaturbereich bis 330 °C vom Modellkatalysator umgesetzt werden. Bei der Interpretation der Ergebnisse der Selektivoxidationen sollte die Folgeoxidation von Essigsäure jedoch vernachlässigbar sein. Da sie nur in geringen Mengen detektiert wird und ihr Umsatz im Einzelexperiment bis 330 °C lediglich 10 % beträgt.

5.3.3. Performance der Selektivoxidationen

Die Performance des Modellkatalysators in den Selektivoxidationen wurde mithilfe von Isothermen, stationären Experimenten ermittelt. Beispielhaft für beide Aldehyde sind nachfolgend der Verlauf der Volumenanteile sowie die ermittelten Elementbilanzen eines isothermen Experiments bei 300 °C gezeigt. Die übrigen Experimente zur Ermittlung der katalytischen Performance des Modellkatalysators sind dem Anhang (Kapitel 9.8.2) zu entnehmen.

Im Falle der Acroleinoxidation kann unter den gewählten Bedingungen ein Umsatz von 83 % ermittelt werden. Als Hauptprodukt wird Acrylsäure mit einer Selektivität von 89 % detektiert. In geringem Maße werden die Totaloxidationsprodukte sowie Essigsäure gebildet. Da Acrylsäure unter diesen Bedingungen nicht folgeoxidiert wird, laufen die Reaktionspfade der unselektiven und selektiven Oxidation parallel zueinander ab. Die Elementbilanzen haben Werte zwischen 0,98 und 1,02. Somit werden alle relevanten Komponenten erfasst.

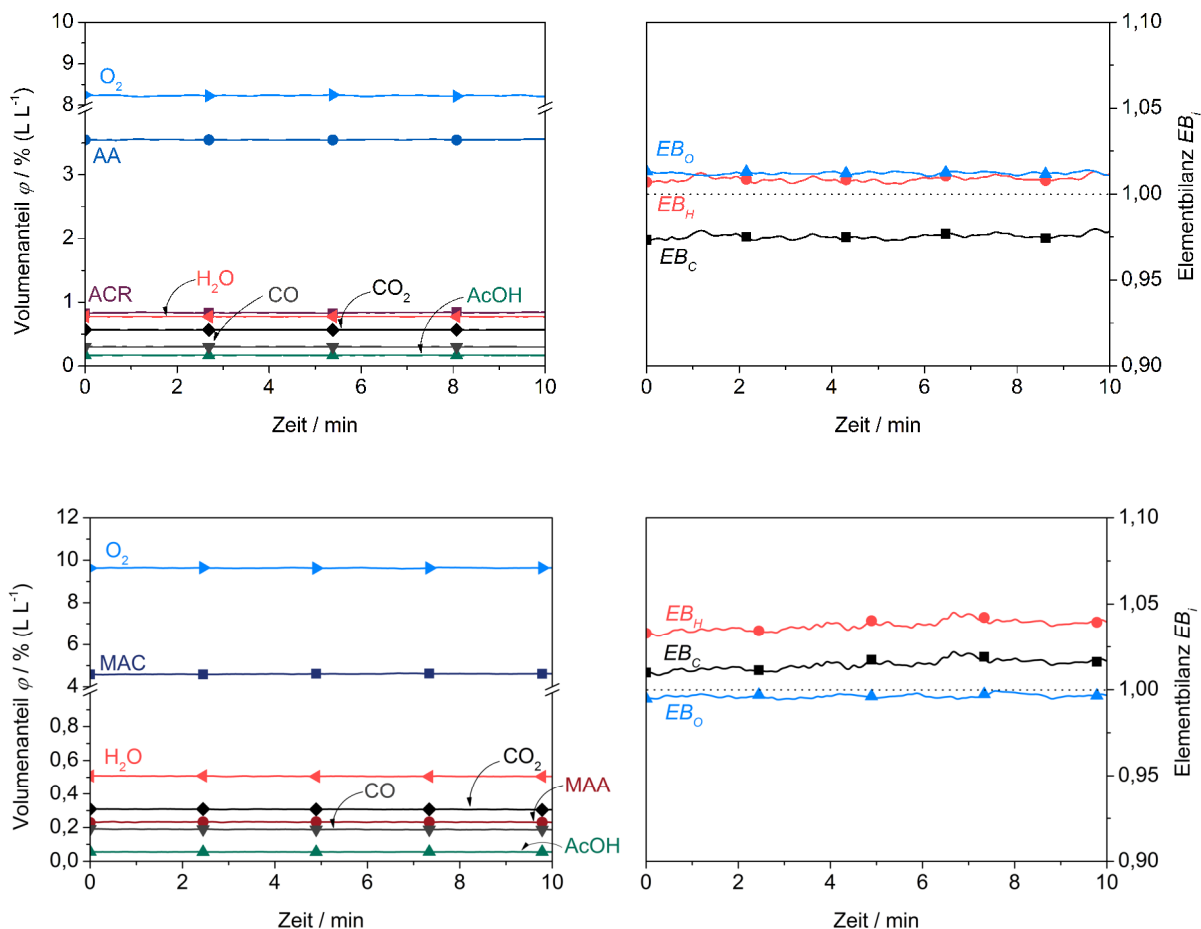


Abbildung 5.11: Verlauf der Volumenanteile (links) und berechneten Elementbilanzen (rechts) von stationären, isothermen Messungen mit Acrolein (oben) bzw. Methacrolein (unten) an 50 mg Mo₈V₂W_{0,5}O_x bei 300 °C. 5 Vol.-% Aldehyd, 10 Vol.-% O₂, $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP). Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht.

Mit Methacrolein als Reduktionsmittel ist der Modellkatalysator unter den gewählten Bedingungen deutlich weniger aktiv. Es ist ein Umsatz von etwa 10 % zu beobachten. Im Vergleich zur Acroleinoxidation werden deutlich mehr Totaloxidationsprodukte gebildet. Die detektierte Menge an Methacrylsäure ist viermal größer als jene für Essigsäure. Letztere kann aus einer Folgeoxidation oder aus einer Parallelreaktion stammen. Die ermittelte Selektivität zu Methacrylsäure beträgt hierbei 70 %. Die Elementbilanzen liegen zwischen 0,99 und 1,04. Geringe Schwankungen der Elementbilanzen um einen Wert von eins liegen im Rahmen der Messgenauigkeit. Somit ist die verwendete Analytik für einen Vergleich der beiden Reaktionssysteme am Modellkatalysator geeignet.

Vergleich beider Selektivoxidationen am Modellkatalysator

Die aus stationären Experimenten bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelten Kenngrößen Umsatz und Selektivität (vgl. Kapitel 4.4.3) sind für beide Selektivoxidationen in Abbildung 5.12 vergleichend dargestellt, wobei die ermittelten Selektivitäten erst ab Umsätzen von etwa 10 % gezeigt sind.

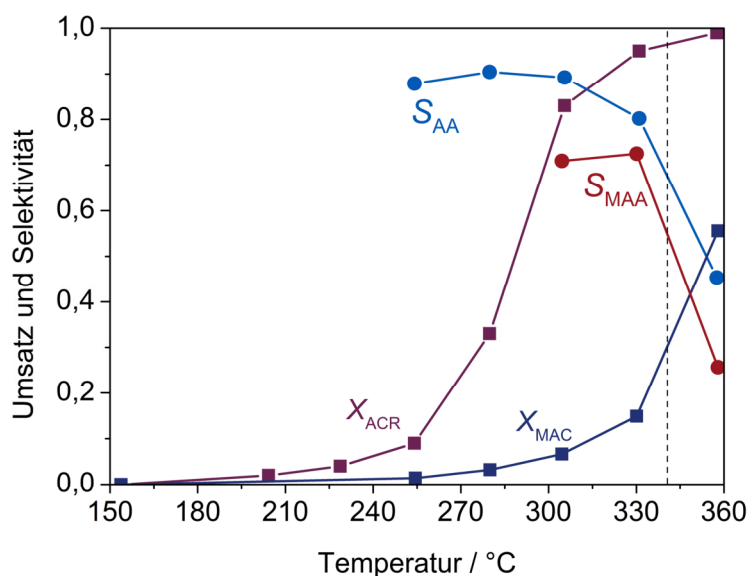


Abbildung 5.12: Umsatz und Selektivität der Selektivoxidationen von Acrolein und Methacrolein an 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$. Ermittelt mit isothermen, stationären Experimenten. Feed: 5 Vol.-% Aldehyd, 10 Vol.-% O_2 , $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP). Die Punkte stellen Messpunkte dar, die Linien dienen einer besseren Übersicht. Die gestrichelte vertikale Linie markiert die parallel einsetzende Gasphasenoxidation.

Der Modellkatalysator zeigt unter den gewählten Reaktionsbedingungen für Acrolein eine deutlich höhere Aktivität als für Methacrolein. Während für Acrolein bei 300 °C bereits Umsätze von 83 % ermittelt werden, liegt der Umsatz von Methacrolein bei etwa 10 %. Die ermittelten Umsätze beider Aldehyde liegen in ähnlichen Bereichen wie jene in der Literatur^[15] anhand von TPReaktionen ermittelten (siehe auch Kapitel 5.2).

Die ermittelten Selektivitäten liegen für beide Selektivoxidationen über jenen aus der Literatur, wo diese anhand von TPReaktionen bestimmt wurden.^[7, 15] Dies lässt darauf schließen, dass im stationären Experiment ein höherer Katalysatorreduktionsgrad erreicht wird, als es während eines transienten Experiments, wie etwa einer TPReaktion, möglich ist. Gestützt wird diese These durch die Arbeit von KNOCHE, welcher anhand von Modellierungen

zyklischer TPReaktionsexperimente mit Acrolein den Einfluss des Reduktionsgrades auf die katalytische Aktivität hervorhebt und damit die beobachtete Aktivitätshysterese beschreibt.^[79] Die Selektivität zur Bildung von Acrylsäure scheint unter den gewählten Bedingungen umsatzunabhängig zu sein. Über einen weiten Umsatzbereich liegen die ermittelten Werte der Selektivität bei 89 %. Erst bei Acroleinumsätzen über 90 % bzw. Temperaturen über 330 °C geht die Selektivität merklich zurück. Dies bestätigt die identifizierten Unterschiede der Folgeoxidationen in stationären Experimenten im Vergleich zu temperaturprogrammierten aus der Literatur^[15, 82] (vgl. Kapitel 5.3.2). Weiterhin unterstützt dies die These eines zweiten Aktivzentrums für die Acrylsäureoxidation, welches erst oberhalb von 330 °C aktiv ist. Hier unterscheiden sich die beiden Selektivoxidationen. Da im Falle von Methacrylsäure bereits bei 300 °C ein Umsatz von 22 % ermittelt (vgl. Kapitel 5.3.2) werden konnte und die Folgeoxidation bei 230 °C einsetzt.^[15] Somit ist die geringere Selektivität des Modellkatalysators gegenüber Methacrylsäure im Vergleich zu Acrylsäure unter anderem mit deren Folgeoxidationen zu erklären.

5.3.4. Zusammenfassung der Reaktionsnetze am MOX

In den vorangegangenen Experimenten konnte gezeigt werden, dass die neu aufgebaute Kinetikapparatur sowie der hergestellte Modellkatalysator Ergebnisse liefern, die mit vorherigen Arbeiten^[15, 91] vergleichbar sind.

Aus Leerrohrexperimenten konnte gefolgert werden, dass die Gasphasenoxidation für beide Aldehyde ab einer Temperatur von 340 °C beginnt. Somit werden die am Katalysator ablaufenden Prozesse ab dieser Temperatur durch die Gasphasenoxidation begleitet.

Weiterhin wurde der Einfluss ablaufender Folgeoxidationen bei den Selektivoxidationen aufgezeigt. Hier konnte gezeigt werden, dass Kohlenstoffmonoxid erst weit oberhalb des betrachteten Temperaturbereichs weiter oxidiert werden kann, wohingegen Essigsäure im Einzelexperiment unter den gewählten Bedingungen bis 330 °C zu maximal 10 % folgeoxidiert wird.

Acrylsäure wird im betrachteten Temperaturbereich zwischen 270 und 330 °C nicht umgesetzt, wohingegen der Umsatz von Methacrylsäure unter den gewählten Bedingungen bereits bei 300 °C etwa 20 % beträgt. Hierdurch ist im Falle von Methacrylsäure eine intrinsische Erniedrigung der Selektivität gegenüber jener von Acrylsäure begründet.

Ein wesentlicher Unterschied der Selektivoxidation beider Aldehyde ist demnach die unterschiedliche Folgeoxidation der gewünschten Säure am Modellkatalysator unter den gewählten Bedingungen. Während einmal am Katalysator gebildete Acrylsäure nicht weiter vom Katalysator umgesetzt werden kann, wird Methacrylsäure bereits ab 230 °C zu den Folgeoxidationsprodukten umgesetzt.^[15] Das hieraus resultierende Reaktionsnetz ist für beide Aldehyde in Abbildung 5.13 gezeigt.

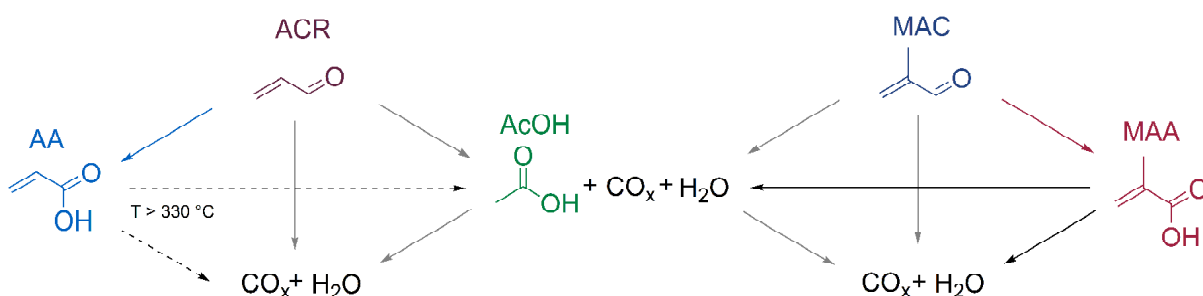


Abbildung 5.13: Reaktionsnetze der Selektivoxidationen von Acrolein (links) und Methacrolein (rechts) an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$. Folge- (schwarz) und Selektivoxidationen (blau für ACR, rot für MAC) sowie Parallelreaktionen (grau) sind farblich voneinander abgegrenzt. CO_x steht stellvertretend für Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid.

In beiden Reaktionsnetzen wird die Selektivoxidation von einer parallel ablaufenden, unselektiven Oxidation zu Essigsäure und CO_x sowie Wasser begleitet. Im Falle von Methacrolein ist zusätzlich im gesamten betrachteten Temperaturbereich eine Folgeoxidation der Methacrylsäure zu beobachten. Im Falle der Acrylsäure findet diese unter den gewählten Bedingungen erst oberhalb von 330 °C statt.

Zusammenfassend kann für beide Aldehyde festgehalten werden, dass sich die Oxidationen primär im Umsatz des Aldehyds sowie der unterschiedlichen Folgeoxidation unterscheiden. Während Acrolein unter den gewählten Bedingungen bei 300 °C fast vollständig umgesetzt wird, kann für Methacrolein nur ein Umsatz von etwa 10 % beobachtet werden. Die für Methacrylsäure im Vergleich zur Literatur^[15] deutlich erhöhten Selektivitäten aus stationären Experimenten sind ein weiteres Indiz für den Einfluss des Katalysatorreduktionsgrades auf die Selektivoxidationen (vgl. 5.3.3), wie er in Kapitel 2.3 diskutiert wird, und zeigen somit die Notwendigkeit für die weiteren Studien dieser Arbeit. Welche in einem Temperaturfenster zwischen 270 und 330 °C erfolgen.

5.4. Sprungreduktionen mit Acrolein bzw. Methacrolein

Wie bereits in Kapitel 2.3 vorgestellt, wird dem Reduktionsgrad der Katalysatoroberfläche eine Schlüsselrolle in der Performance von Selektivoxidationen zugeschrieben. Ein weiteres stützendes Indiz für diese These sind die unterschiedlichen Resultate der Folgeoxidationen sowie die stationären Performancewerte wie sie im vorangegangenen Kapitel gezeigt sind (vgl. Kapitel 5.3.4). Dem Katalysatorbulk kommt in diesem Zusammenhang eine besondere Rolle zu.^[123] Er dient in diesem Modell als Sauerstoffreservoir und kann je nach Betriebsbedingungen die Katalysatoroberfläche oxidieren oder reduzieren.^[79] Dieses Verhalten genauer zu untersuchen und einen tieferen Einblick in die Mobilität des Katalysatorsauerstoffs in den verschiedenen Oxidationen zu erhalten, ist Gegenstand dieser Arbeit (vgl. Kapitel 3). Konzentrationsprogrammierte Experimente haben sich in der Literatur^[7, 65, 66, 80, 95, 105] für die Untersuchung der Katalysatorsauerstoffbeteiligung als wichtiges Instrument bewährt. Mit SSITKA-Experimenten konnte beispielsweise abgeschätzt werden, wie groß die Sauerstoffbeteiligung des Katalysators unter stationären Bedingungen ist.^[7, 66, 78, 81, 105] Weiterhin lassen sich mit konzentrationsprogrammierten Experimenten die Reduktions- und Oxidationsprozesse zeitlich voneinander trennen, wodurch eine weitgehend isolierte Betrachtung unter prozessnahen Bedingungen ermöglicht wird.^[80] Hierdurch können mechanistische Details und Unterschiede der Oxidationen von Acrolein und Methacrolein an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ herausgearbeitet werden.

Schwerpunkt dieses Kapitels ist die Ermittlung der aus dem Katalysator ausbaubaren, und somit an den Reaktionen beteiligten, Sauerstoffmenge. Hierzu werden zunächst exemplarisch Sprungreduktionen der Aldehyde Acrolein bzw. Methacrolein am Modellkatalysator vorgestellt. Anschließend werden die Antwortkurven vergleichend diskutiert. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der ausbaubaren Sauerstoffmenge, der detektierten Säure- sowie der fehlenden Kohlenstoffmenge.

Im zweiten Abschnitt wird der Modellkatalysator bezüglich seiner Redox-Stabilität untersucht. Hierzu werden *Ex-situ*-XRD- und *Ex-situ*-XPS-Untersuchungen an Katalysatoren unterschiedlicher Historie, wie etwa mittels CPR-Sprung reduzierte oder voroxidierte (vgl. Kapitel 4.3.1), durchgeführt und mit den Ergebnissen des frisch präparierten Katalysators (vgl. Kapitel 5.1) verglichen. Somit kann die Eignung des Modellkatalysators für die weiterführenden Studien mit Puls-Reduktionen (vgl. Kapitel 5.5 bis 5.7) festgestellt werden.

Abschließend wird ein Modell zur Quantifizierung der theoretisch aus dem Katalysator ausbaubaren Sauerstoffmenge vorgestellt und mit den experimentell erhaltenen Werten diskutiert.

5.4.1. Acrolein

Abbildung 5.14 zeigt exemplarisch den Verlauf der Antwortkurven einer Sprungreduktion mit Acrolein am Modellkatalysator bei 300 °C. Für einen besseren Vergleich ist das entsprechende Leerrohrexperiment mit aufgetragen. Die Antwortkurven der übrigen Sprungreduktionen sind dem Anhang zu entnehmen (Kapitel 9.8.4).

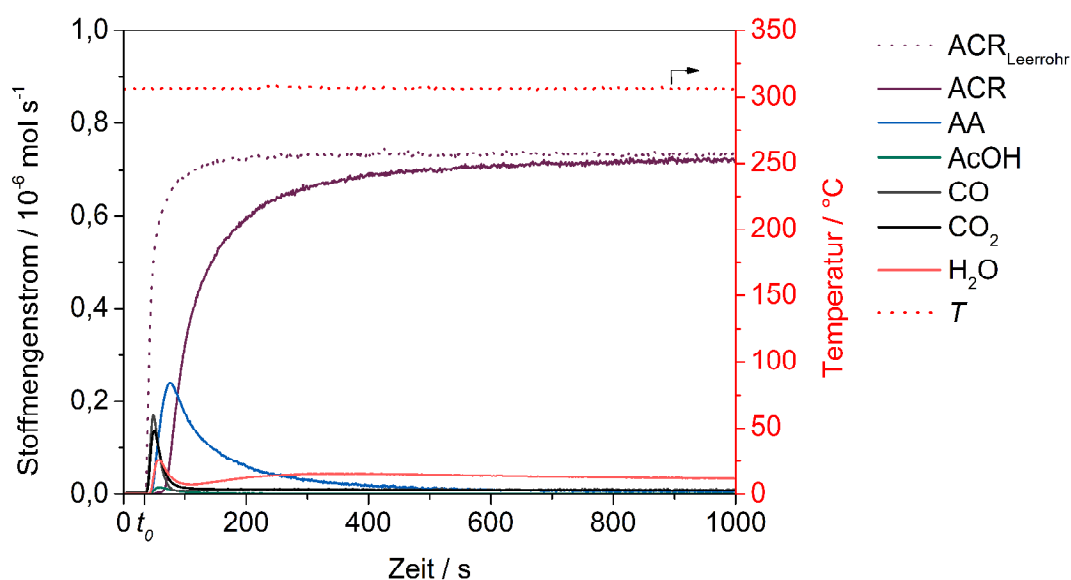


Abbildung 5.14: CPR-Sprung an 50,1 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ sowie im Leerrohr bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP); Feed = 5 Vol.-% ACR in Helium. t_0 bezeichnet den Zeitpunkt des ersten Auftreffens von Produkt im Massenspektrometer und somit den Beginn des betrachteten Zeitintervalls für die Auswertung (vgl. Kapitel 4.4).

Zu Beginn der Reduktion werden ausschließlich Totaloxidaionsprodukte detektiert. Acrylsäure, Essigsäure und Wasser gelangen sieben Sekunden zeitversetzt zu den Totaloxidaionsprodukten im Massenspektrometer an. Dies kann auf eine längere Verweilzeit am Katalysator, bedingt durch Readsorptionen von einmal desorbierten Komponenten, zurückzuführen, oder dem Rohrleitungssystem inklusive der MS-Einlasskapillare, welche eine von null verschiedene Verweilzeit, bedingt durch Wechselwirkungen der polaren -OH

bzw. -COOH Gruppen, hat, geschuldet sein. Das mengenmäßig größte Produkt der Sprungreduktion mit Acrolein ist Acrylsäure. Weitere fünf Sekunden später, und damit zeitlich am stärksten versetzt, wird Acrolein im Massenspektrometer detektiert. Hierbei zeigt die Aldehydkurve einen klassischen Durchbruchverlauf. Nach etwa 800 s ist kaum noch Umsatz festzustellen, da die Verläufe des Leerrohr-experiments mit jenem am Katalysator aufeinander liegen. Der beschriebene Verlauf ist qualitativ für alle betrachteten Temperaturen gleich (siehe Kapitel 9.8.4).

Die beobachtete Bildung von Totaloxidationsprodukten, fast ausschließlich zu Beginn der Sprungexperimente, wird in der Literatur^[65, 82, 97] mit dem Auftreten von zwei unterschiedlichen Aktivzentren für die Selektiv- und Folgeoxidation erklärt. Hierbei soll das unselektive Aktivzentrum erst bei Temperaturen oberhalb 340 °C reoxidiert werden. Dies konnte bereits durch BÖHLING^[65, 95] und FEHLINGS^[97] in Sprungreduktionen unterschiedlicher Reoxidationstemperaturen an ähnlichen Katalysatorsystemen beobachtet werden. ENDRES^[82] konnte diese These durch Zusprungexperimente mit Acrylsäure untermauern. Der in dieser Arbeit verwendete Modellkatalysator unterscheidet sich sowohl in der Herstellung als auch in den katalytischen Eigenschaften in der Acroleinoxidation (vgl. Kapitel 4.3 und 5.3.2) von denen der Literatur.^[65, 82, 97] Die beteiligten Phasen der Selektivoxidation sind jedoch vergleichbar.^[92] Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass der Modellkatalysator zu Beginn des Reduktionsexperiments, nach der Voroxidation bei 400 °C (vgl. Kapitel 4.3.1), beide postulierten Aktivzentren aufweist. Das der Selektivoxidation scheint hierbei quantitativ zu dominieren, weshalb das detektierte Hauptprodukt Acrylsäure ist. Das Aktivzentrum der Folgeoxidation ist bereits nach wenigen Sekunden reduziert, weshalb nur bis zu diesem Zeitpunkt Totaloxidationsprodukte und Essigsäure detektiert werden können.

5.4.2. Methacrolein

Analog zu den Experimenten mit Acrolein folgen nun die Ergebnisse mit Methacrolein als Reduktionsmittel. Auch hierfür ist beispielhaft der Verlauf der Volumenanteile des Experiments bei 300 °C gezeigt. Die übrigen Experimente sind dem Anhang zu entnehmen (Kapitel 9.8.4).

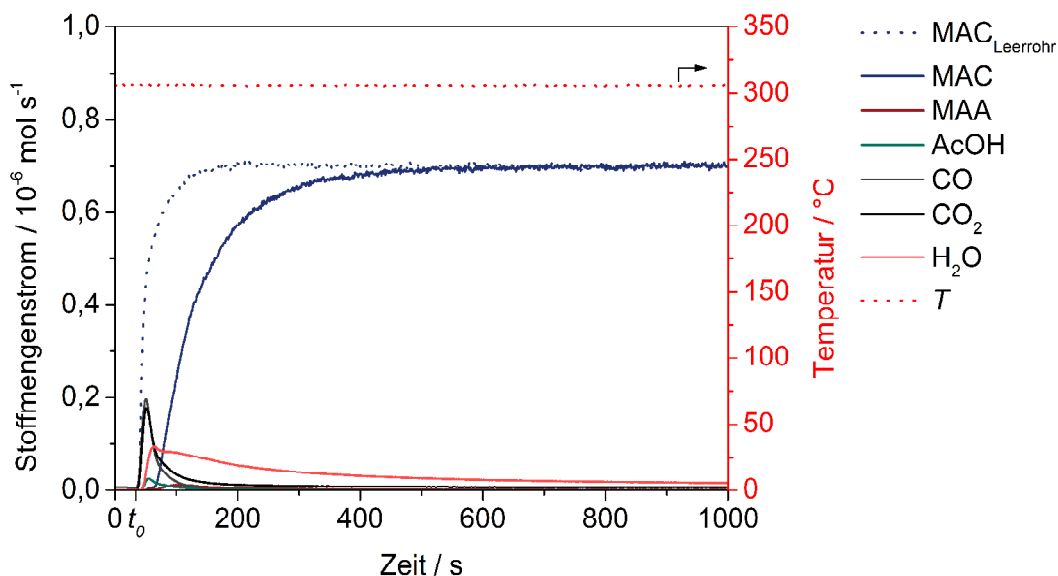


Abbildung 5.15: CPR-Sprung an 50,0 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ und im Leerrohr bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP); Feed = 5 Vol.-% MAC in Helium. t_0 bezeichnet den Zeitpunkt des ersten Auftreffens von Produkt im Massenspektrometer und somit den Beginn des betrachteten Zeitintervalls für die Auswertung (vgl. Kapitel 4.4).

Qualitativ unterscheiden sich die konzentrationsprogrammierten Sprungreduktionen von Acrolein und Methacrolein nicht. Auch im Falle von Methacrolein werden zunächst ausschließlich Totaloxidaionsprodukte detektiert. Wie schon bei Acrolein werden etwa sieben Sekunden nach den Totaloxidaionsprodukten auch Essigsäure und Wasser im Massenspektrometer detektiert. Methacrylsäure hingegen zeigt einen deutlich von Acrylsäure verschiedenen Verlauf. So ist zum einen kaum Säure detektierbar, zum anderen wird diese erst detektiert, wenn Essigsäure ihr Maximum überschritten hat. Dieses Verhalten ist jedoch mit den Ergebnissen aus den Folgeoxidaionsuntersuchungen zu erklären. Während einmal gebildete Acrylsäure nicht weiteroxidiert, wird Methacrylsäure bei dieser Temperatur vom Katalysator weiter umgesetzt (vgl. Kapitel 5.3.2). Methacrylsäure selbst ist bei diesen Experimenten die zuletzt detektierte Komponente. Erst weitere 20 Sekunden nach dem Aldehyd wird sie im Massenspektrometer erfasst. Im weiteren Verlauf verhalten sich beide Aldehyde identisch. Der Katalysator setzt bereits nach wenigen Minuten kaum noch Aldehyd um.

5.4.3. Vergleich beider Aldehyde

Für einen besseren Vergleich beider Aldehyde sind nachfolgend die Antwortkurven der zuvor gezeigten Sprungreduktionen bei 300 °C vergrößert dargestellt. Hierbei sind die Edukte zusammen mit den Selektivoxidaionsprodukten separiert von den Totaloxidaionsprodukten und Essigsäure aufgetragen.

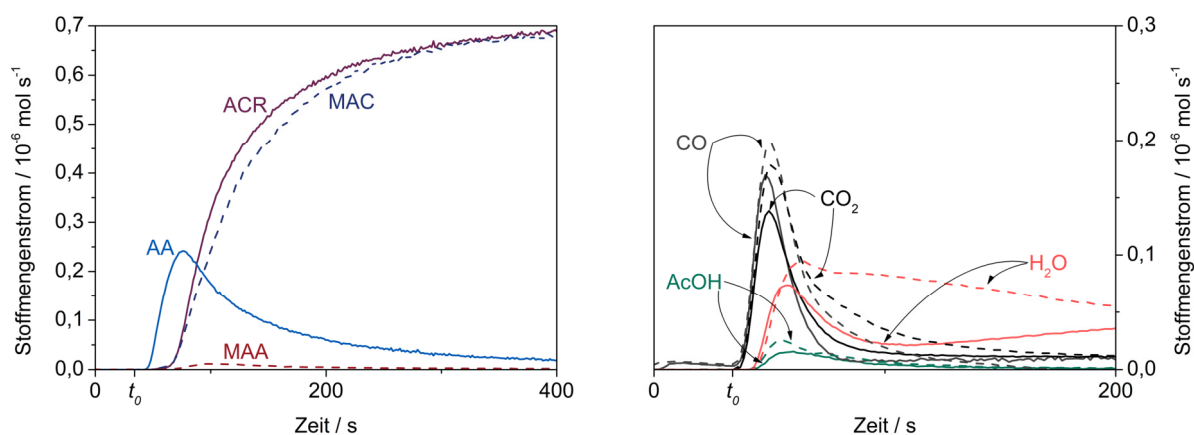


Abbildung 5.16: Vergleich der ersten 400 s (links) bzw. 200 s (rechts) der CPR-Sprungexperimente an 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP); Feed = 5 Vol.-% Aldehyd in Helium. ACR = durchgezogene Linien; MAC = gestrichelte Linien; t_0 = Zeitpunkt des ersten Auftreffens von Produkt im Massenspektrometer und somit der Beginn des betrachteten Zeitintervalls für die Auswertung (vgl. Kapitel 4.4).

Während die Antwortkurven der Aldehyde nahezu deckungsgleich verlaufen und somit eine fast identische Kinetik der Aldehydumsetzung erreicht wird, zeigen die Verläufe der ungesättigten Säuren sowohl in ihrer Quantität als auch in der zeitlichen Detektion deutliche Unterschiede. Bei den Reduktionen mit Acrolein ist Acrylsäure das Hauptprodukt, während Methacrylsäure das mengenmäßig kleinste Produkt bei den Reduktionen mit Methacrolein ist. Dies bestätigt den Befund der unterschiedlichen Folgeoxidaions beider Carbonsäuren (vgl. Kapitel 5.3.2). Einmal am Katalysator gebildete Methacrylsäure wird folgeoxidiert, was sich auch im Verlauf von Essigsäure und Wasser sowie den Totaloxidaionsprodukten erkennen lässt. Vor allem im Verlauf der detektierten Wassermengen bei Reduktionen mit Methacrolein wird dies deutlich. Zum einen ist hier ein erhöhtes Maximum zu erkennen, zum anderen fällt die Wasserkurve deutlich flacher ab bzw. weist bei Temperaturen oberhalb 300 °C (siehe Kapitel 9.8.4) ein zweites lokales Maximum auf, bevor die Kurve abflacht. Der flachere Abfall der detektierten Totaloxidaionsprodukte ist ebenfalls ein Indiz für eine Folgeoxidaion der

gebildeten Methacrylsäure. Zudem geben die integral gebildeten Säuremengen der Reduktionen bei unterschiedlichen Temperaturen, bei vergleichbaren Umsätzen beider Aldehyde, Hinweise auf die Folgeoxidationen der beiden Säuren (siehe Abbildung 5.17).

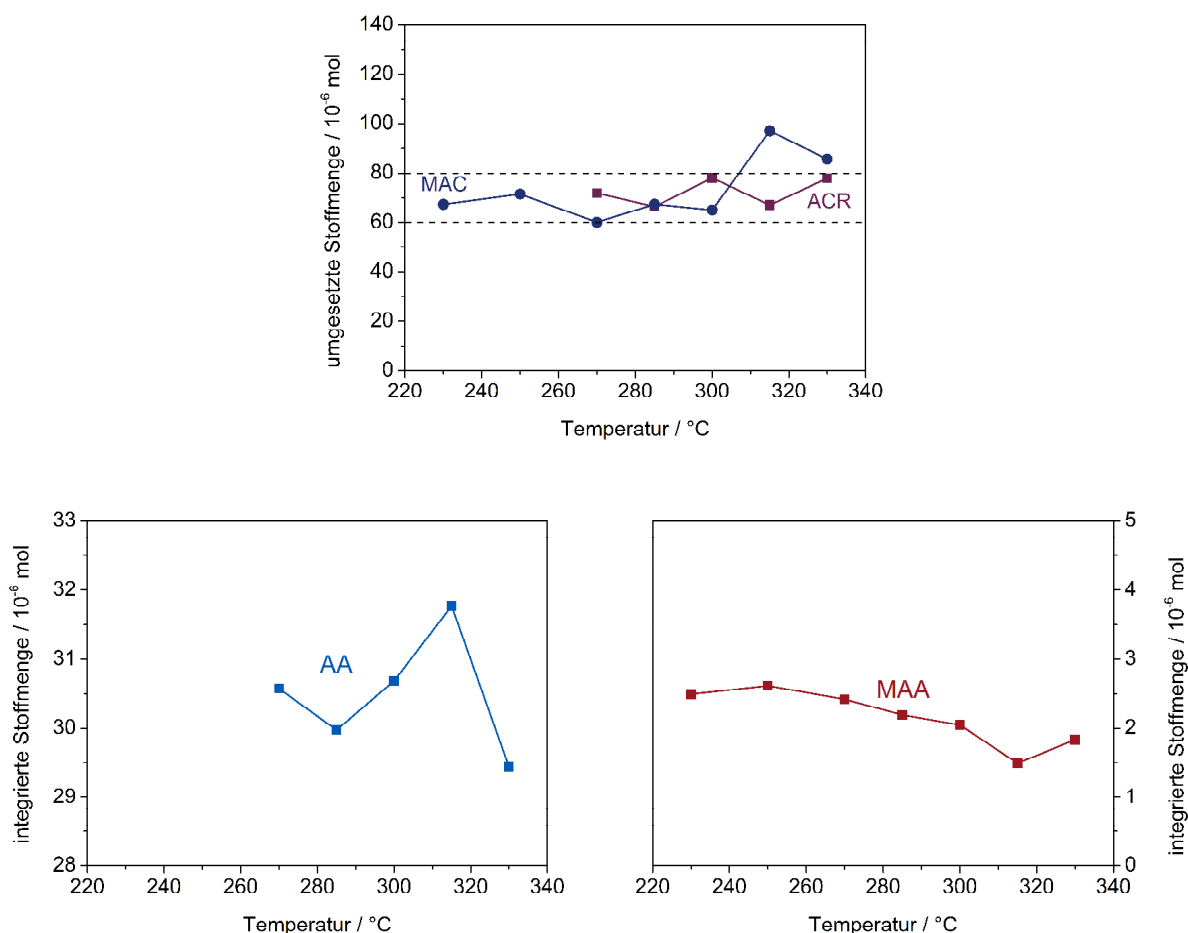


Abbildung 5.17: CPR-Sprung an 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei verschiedenen Temperaturen. Gezeigt sind die umgesetzten Stoffmengen an Aldehyd (Mitte oben) und die Stoffmenge an detektierter Säure im betrachteten Zeitintervall (unten links = AA; unten rechts = MAA). Die gestrichelten horizontalen Linien dienen einer besseren Veranschaulichung der nahezu konstanten, umgesetzten Stoffmengen beider Aldehyde. Die im betrachteten Zeitintervall eingetragene Stoffmenge an Aldehyd beträgt für Acrolein $540 \cdot 10^{-6}$ mol und für Methacrolein $520 \cdot 10^{-6}$ mol.

Beide Aldehyde werden in den Sprungreduktionsexperimenten in vergleichbaren Mengen umgesetzt. Die Menge an umgesetztem Aldehyd scheint hierbei bis 300 $^{\circ}\text{C}$ temperaturunabhängig zu sein, da die Stoffmengendifferenzen zwischen den Leerrohrexperimenten und jenen am Katalysator stets im Bereich zwischen 60 und $80 \cdot 10^{-6}$ mol liegen. Erst oberhalb dieser Temperatur ist für die Experimente mit

Methacrolein ein leichter Anstieg der umgesetzten Stoffmenge zu verzeichnen. Dies könnte auf eine schnellere Desorption bzw. Folgeoxidation der gebildeten Methacrylsäure hindeuten, wodurch in gleicher Zeit mehr Zentren für die erneute Adsorption des Aldehyds zur Verfügung stehen würden.

Generell wird für die Reduktionen mit Acrolein etwa die 10-fache Menge ungesättigter Säure detektiert als in den Experimenten mit Methacrolein. Im Falle von Acrylsäure werden bis 300 °C annähernd gleiche Mengen detektiert. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge an Produkten der unselektiv ablaufenden Oxidation zu, wodurch der Abfall der detektierten Säuremenge ab 330 °C erklärt werden kann. Das in der Literatur^[65, 82, 97] postulierte zweite Aktivzentrum für Acrylsäure (vgl. Kapitel 5.3.2) könnte ab dieser Temperatur vom Katalysator regeneriert bzw. reoxidiert werden und so unter instationären Bedingungen für eine Folgeoxidation der Säure zur Verfügung stehen.

Für Methacrylsäure, deren Folgeoxidation bereits gezeigt wurde (siehe Kapitel 5.3.2), fällt die detektierte Menge mit steigender Temperatur. Mit steigender Temperatur wird mehr gebildete Säure folgeoxidiert (Abbildung 5.18).

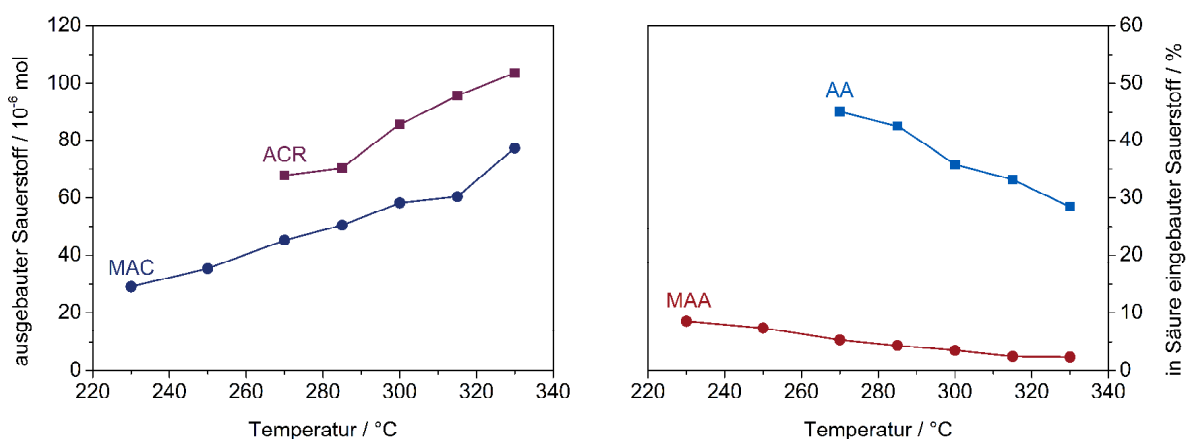


Abbildung 5.18: Vergleich der ausgebauten Sauerstoffmenge (links) und der relativ in die jeweilige Säure eingebauten Sauerstoffmenge (rechts), ermittelt aus CPR-Sprungexperimenten mit je 5 % Aldehyd in Helium an 50 mg Mo₈V₂W_{0,5}O_x bei verschiedenen Temperaturen. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}(\text{STP})$)

Für beide Aldehyde wird im betrachteten Zeitraum mit steigender Temperatur mehr Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut. Dies lässt sich mit der erhöhten Bildung von Totaloxidationsprodukten bei höheren Temperaturen begründen. Veranschaulicht wird dies

durch die Auftragung der in die jeweilige Säure eingebauten Sauerstoffmenge, was der ermittelten Säuremenge entspricht, da für die Bildung jeder Säure ein Sauerstoff vom Katalysator entfernt wird, im Verhältnis zur gesamt ausgebauten Sauerstoffmenge. Aufgrund der erhöhten Folgeoxidation bzw. unselektiv ablaufenden Oxidation der Aldehyde wird mit steigender Temperatur weniger Katalysatorsauerstoff für die Selektivoxidation und mehr für die unselektiv ablaufende Oxidation verwendet. Da im Falle der Reduktionen mit Acrolein mehr ungesättigte Säure detektiert wird, ist die ausgebaute Sauerstoffmenge entsprechend höher. Die detektierten Mengen der Produkte der unselektiv ablaufenden Oxidationen sind zwar bei den Experimenten mit Methacrolein höher als bei jenen mit Acrolein, allerdings lassen sich hiermit nicht die Unterschiede in der detektierten Säuremenge erklären. Ein Großteil des umgesetzten Aldehyds verbleibt demnach im System (Abbildung 5.19).

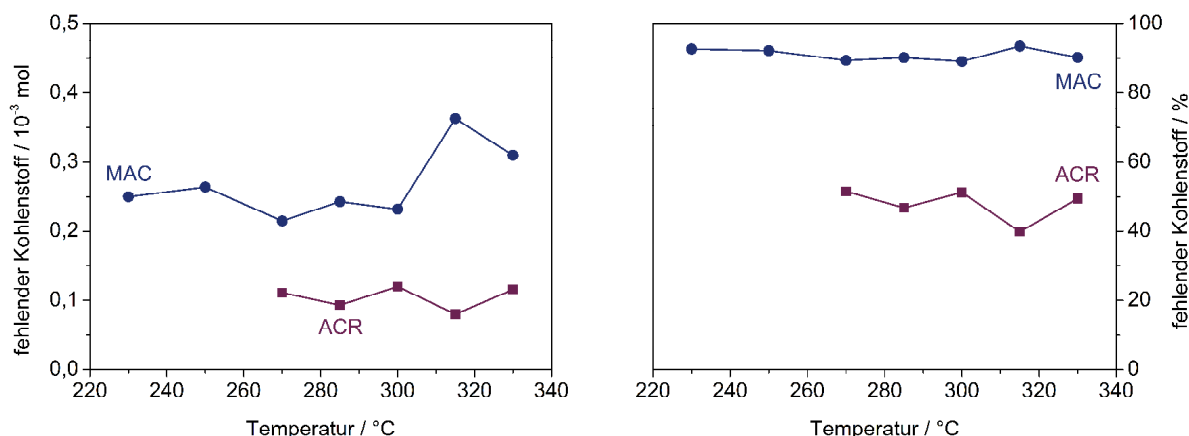


Abbildung 5.19: Vergleich der Menge des fehlenden Kohlenstoffs absolut (links) und bezogen auf die umgesetzte Menge an Aldehyd (rechts) ermittelt aus CPR-Sprungexperimenten mit je 5 % Aldehyd in Helium an 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei verschiedenen Temperaturen. ($\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Die aus den umgesetzten Aldehydstoffmengen und den detektierten Produkten ermittelten fehlenden Kohlenstoffmengen sind für alle Experimente mit Methacrolein um den Faktor zwei größer als für jene mit Acrolein. Verdeutlicht wird dieser Befund durch den Bezug zum umgesetzten Aldehydkohlenstoff (Abbildung 5.19, rechts). Für die Experimente mit Methacrolein verbleiben demnach annähernd 90 % des umgesetzten Kohlenstoffes im System. Bei den Experimenten mit Acrolein sind dies etwa 50 %. Dieser fehlende Kohlenstoff kann einerseits in Form von Coke auf dem Katalysator verbleiben oder mit nicht kalibrierten Komponenten aus dem System entfernt werden. Eine Diskriminierung beider Szenarien auf Basis der bislang durchgeführten Experimente ist nicht abschließend möglich. Allerdings ist

literaturbekannt, dass die Mischoxidkatalysatoren zur Ausbildung eines Cokelayers neigen.^[15, 99]

Der Verbleib des fehlenden Kohlenstoffs sowie die Eignung des Modellkatalysators für die weiteren Studien wurde anhand der *Ex-situ*-Analysen der reduzierten Mischoxide untersucht.

5.4.4. Charakterisierung des Modellkatalysators nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Im Anschluss an die Reduktionsexperimente bei 300 °C wurden die Katalysatoren im Inertgasstrom auf Raumtemperatur abgekühlt und aus der Apparatur ausgebaut. Diese Ausbauproben wurden anschließend *ex situ* mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie sowie der Photoelektronenspektroskopie untersucht.

Ziel dieser Untersuchungen ist zum einen die Feststellung, ob sich der Modellkatalysator für die weiteren Studien eignet oder ob er durch die wechselnden Bedingungen strukturellen Veränderungen unterliegt. Zum anderen wird untersucht inwieweit sich die Oberfläche des Modellkatalysators nach der Reduktion mit Acrolein von jener mit Methacrolein unterscheiden lässt.

***Ex-situ*-XRD-Analysen**

Nachfolgende Abbildung 5.20 zeigt vergleichend die *ex situ* aufgenommenen XRD-Analysen (vgl. Kapitel 4.2.3) des frisch präparierten, unbehandelten Katalysators, einer wie in Kapitel 4.3.1 beschreiben voroxidierten Probe sowie je einer Ausbauprobe der Sprungreduktionsexperimente bei 300 °C mit Acrolein bzw. Methacrolein.

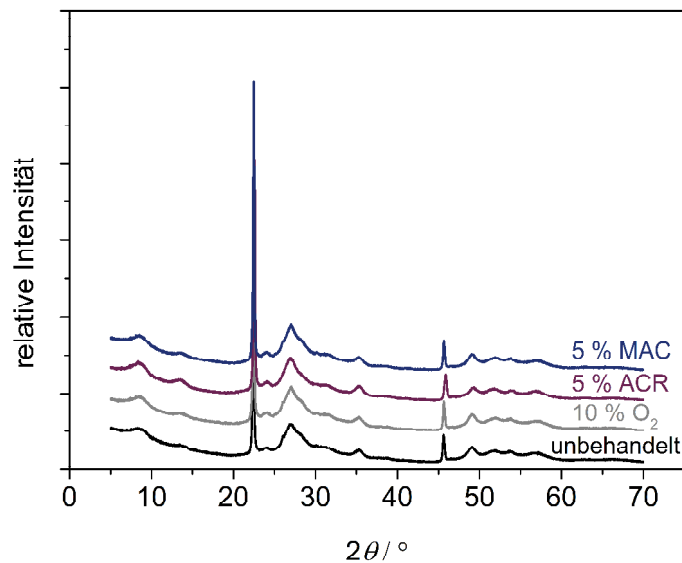


Abbildung 5.20: *Ex-situ*-XRD-Analysen der Ausbauproben von CPR-Sprungreduktionen mit Acrolein bzw. Methacrolein im Vergleich zum hochoxydierten und präparierten Katalysator.

Alle Proben weisen qualitativ das gleiche Diffraktogramm auf. Es sind keine strukturellen Veränderungen der Katalysatorproben in Abhängigkeit ihrer Vorbehandlung zu erkennen, sodass der Modellkatalysator sich bezüglich seiner Stabilität für die weiteren Studien dieser Arbeit eignet.

***Ex-situ*-XPS-Analysen**

Analog zu den XRD-Analysen wurden auch *Ex-situ*-XPS-Untersuchungen der Ausbauproben, des hochoxydierten und des unbehandelten Katalysators durchgeführt. Die zur Auswertung verwendeten integrierten Flächen der Signale der zugehörigen Atomorbitale sind für alle XPS-Analysen im Anhang (Kapitel 9.6.1) dieser Arbeit zu finden, die hieraus ermittelten Oberflächenkompositionen der Proben sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Vergleich der ermittelten Oberflächenkomposition aus den *Ex-situ*-XPS-Analysen der Katalysatorproben. Alle Proben sind auf einen Molybdänanteil von 8,0 normiert. (unbehandelt = gemäß Kapitel 4.2.2 präparierter Katalysator; 10 % O₂ = einstündige Oxidation bei 400 °C; 5 % ACR = Sprungreduktion mit 5 % ACR bei 300 °C; 5 % MAC = Sprungreduktion mit 5 % MAC bei 300 °C)

Probe	Mo	V	W	O	C
unbehandelt	8,0	1,70	1,15	32,63	7,34
10 % O ₂	8,0	1,62	1,06	31,54	7,63
5 % ACR	8,0	1,44	0,88	36,62	25,66
5 % MAC	8,0	0,73	0,85	31,27	27,77

Die ermittelte Zusammensetzung des Modellkatalysators nach der Präparation unterscheidet sich nicht von der nach der oxidativen Vorbehandlung. Die Komposition der Oberflächen stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Die Ausbauproben der Sprungreduktionsexperimente mit 5 % Aldehyd bei 300 °C hingegen unterscheiden sich von den beiden anderen Proben. Zum einen ist der auf der Oberfläche angelagerte Kohlenstoff signifikant erhöht, zum anderen sind die detektierbaren Anteile von Wolfram und Vanadium niedriger als bei den Referenzproben. Bezüglich Vanadium unterscheiden sich die beiden Ausbauproben zudem untereinander. So ist die detektierte Menge an Vanadium auf der Oberfläche des mit Acrolein reduzierten Modellkatalysators um den Faktor zwei größer als bei jenem mit Methacrolein reduzierten. Für eine bessere Gegenüberstellung und Diskussion der erhaltenen XPS-Spektren beider Ausbauproben sind diese in Abbildung 5.21 vergleichend dargestellt.

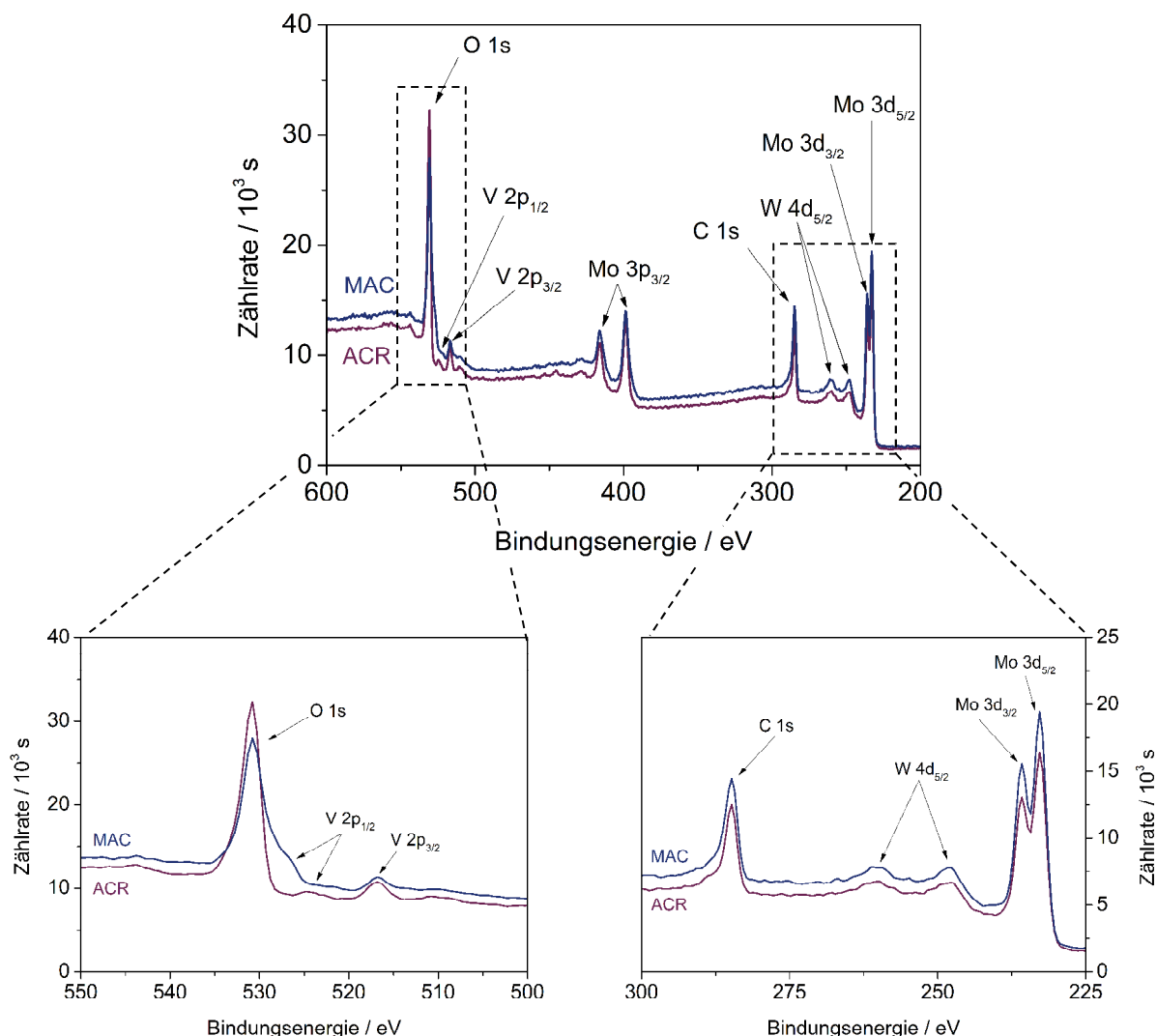


Abbildung 5.21: Übersichtsspektrum (oben) und vergrößerte Ausschnitte (unten) der *Ex-situ*-XPS-Untersuchungen der Ausbauproben nach CPR-Sprungreduktionen mit 5 % Aldehyd in der Gasphase und 20 mL min^{-1} (STP) Gesamtvolumenstrom.

Die erhaltenen Spektren verdeutlichen die zuvor benannten Unterschiede (vgl. Tabelle 5.3). Das Integral des Signals des C1s-Orbitals ist im Falle der Reduktion mit Methacrolein größer als mit Acrolein (vgl. Tabelle 5.3). Allerdings ist der Unterschied der beiden Integrale deutlich geringer, als die beobachtete Differenz der fehlenden Kohlenstoffe (vgl. Abbildung 5.19). Dennoch bestätigt dies die zuvor beobachteten Ergebnisse einer stärkeren Vercokung mit Methacrolein. Weiterhin sind signifikante Unterschiede der Spektren im Bindungsenergiebereich zwischen 540 und 507 eV festzustellen. Hier liegen die betrachteten Orbitale von Sauerstoff und Vanadium. Die Interpretation dieser Region ist im speziellen für Vanadiummischoxide nicht trivial^[124, 125], da es zu einer Überlagerung der Regionen kommt, wie im Spektrum des mit Methacrolein reduzierten Katalysators zu erkennen ist. Eine

separierte Betrachtung von Vanadium und Sauerstoff ist demnach nur bedingt möglich. Aussagen über das Verhältnis von V^{4+} zu V^{5+} oder eine Quantifizierung des Vanadiums sind somit stark fehlerbehaftet. Die festgestellten Unterschiede der beiden reduzierten Proben geben jedoch Hinweise darauf, dass bei Experimenten mit Methacrolein als Reduktionsmittel mehr Vanadiumspezies belegt bzw. blockiert werden als im Falle von Acrolein. Diese Belegung bzw. Blockade einzelner Vanadiumspezies könnte ein Grund für die unterschiedlichen Umsätze der Aldehyde am Modellkatalysator (vgl. Kapitel 5.3.3) sein.

Zusammenfassend kann der Modellkatalysator für die weiteren Studien dieser Arbeit als geeignet identifiziert werden. Es sind keine strukturellen Veränderungen der unterschiedlich behandelten Ausbauproben zu erkennen. Beide Aldehyde neigen zur Bildung von Coke, wobei mit Methacrolein sichtbar mehr Coke auf der Oberfläche gebildet wird. Weiterhin sind beide Aldehyde in der Lage dem Katalysator, unter den gewählten Bedingungen, Sauerstoff zu entziehen.

5.4.5. Berechnung der vom Katalysator zur Verfügung gestellten Sauerstoffmenge

Um die im Rahmen dieser Arbeit mit Sprungreduktionen ermittelte Größe des ausgebauten Sauerstoffes (vgl. Kapitel 4.4.5) anschaulicher darzustellen, kann diese gegen die im Katalysator vorhandene Menge an Sauerstoff referenziert werden. Wie mit den Röntgenstrukturanalysen gezeigt werden konnte, vollzieht der Modellkatalysator durch den beobachteten Sauerstoffausbau keine strukturellen Veränderungen. Demnach steht auch nicht der gesamte im Katalysator enthaltene Sauerstoff für die ablaufenden Oxidationen zur Verfügung. Die Mengen an Sauerstoff, welche über Redoxprozesse aus dem Katalysator ausgebaut werden können, lassen sich mit Kenntnis der im reduzierten Katalysator vorliegenden Oxidationsstufen wie folgt abschätzen.^[80, 93]

Anhand von *Ex-situ*-XAS-Messungen^[33] sprühetrockneter Mo/V/W-Mischoxide konnte gezeigt werden, dass Molybdän unter reduzierenden Bedingungen seine Oxidationsstufe von Mo^{+VI} zu Mo^{+IV} wechselt. Für Vanadium wurde ein Wechsel von V^{+V} zu V^{+IV} beobachtet. Wolfram gilt als inerte Komponente, da es stets in der Oxidationsstufe W^{+VI} vorliegt und somit nicht an den Redoxprozessen teilnimmt.^[33] Unter der Annahme, dass diese Beobachtungen auch für die Metalle im hydrothermal synthetisierten Mischoxid gelten, kann der im Mischoxid enthaltene Sauerstoff berechnet werden. Sofern alle Metalle des Modellkatalysators nach der oxidativen Vorbehandlung (vgl. Kapitel 4.3.1) vollständig oxidiert vorliegen, ist die Zusammensetzung im oxidierten Zustand $Mo_8V_2W_{0,5}O_{30,5}$ und im reduzierten $Mo_8V_2W_{0,5}O_{21,5}$.^[80] Aus der Differenz beider Kompositionen ergibt sich die durch

Redoxprozesse zur Verfügung gestellte Sauerstoffmenge des Katalysators. Nach diesem Modell können bei einer Einwaage von 50 mg des Modellkatalysators $310 \cdot 10^{-6}$ mol Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut werden, sofern alle Metalle im Katalysator, wie oben beschrieben, reduziert werden und das gesamte Katalysatormaterial an der Reaktion beteiligt ist.

Tabelle 5.4: Vergleich der aus CPR-Sprungexperimenten ermittelten Sauerstoffmengen sowie relativer Anteil dieser bezogen auf die über Redoxprozesse ausbaubare Sauerstoffmenge, bei 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ($310 \cdot 10^{-6}$ mol).

Temperatur / °C	ausgebaute Sauerstoffmenge nach Experiment			
	CPR ACR / 10^{-6} mol	CPR ACR / % Redox	CPR MAC / 10^{-6} mol	CPR MAC / % Redox
270	67,8	22	43,9	14
300	85,8	28	56,5	18
330	104	34	75,1	24

Mit steigender Temperatur wird mehr Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut. Dies gilt für beide Aldehyde. Die Menge an ausgebautem Sauerstoff in den Experimenten mit Acrolein ist hierbei etwa eineinhalbmal so groß wie mit Methacrolein. So werden beispielsweise bei 300 °C mit Acrolein 28 % und mit Methacrolein 18 % des gesamt ausbaubaren Katalysatorsauerstoffs entfernt. Diese Mengen verdeutlichen die Dynamik des Katalysators, da ein Großteil des im Katalysator vorhandenen Sauerstoffs für die Reaktion bereitgestellt wird.

Im zuvor gezeigten Modell wird die ausgebaute Sauerstoffmenge auf die gesamt über Redoxprozesse zugängliche Sauerstoffmenge der Katalysatoreinwaage bezogen. Da die Oxidation der Aldehyde jedoch an der Oberfläche des Katalysators stattfindet, wird nachfolgend die Menge an Sauerstoff der Oberfläche abgeschätzt.

Unter der Annahme, dass der Modellkatalysator ausschließlich aus der in der Literatur^[58] diskutierten Mo_5O_{14} -Phase (vgl. Kapitel 2.2), die von SCHLÖGL et al.^[34] als aktive Phase benannt wurde, besteht (siehe Abbildung 5.22), lässt sich unter Kenntnis der Kantenlängen einer Elementarzelle, der BET-Oberfläche und der Dichte des Katalysators die Anzahl der Sauerstoffe an der Katalysatoroberfläche ermitteln.^[80, 93]

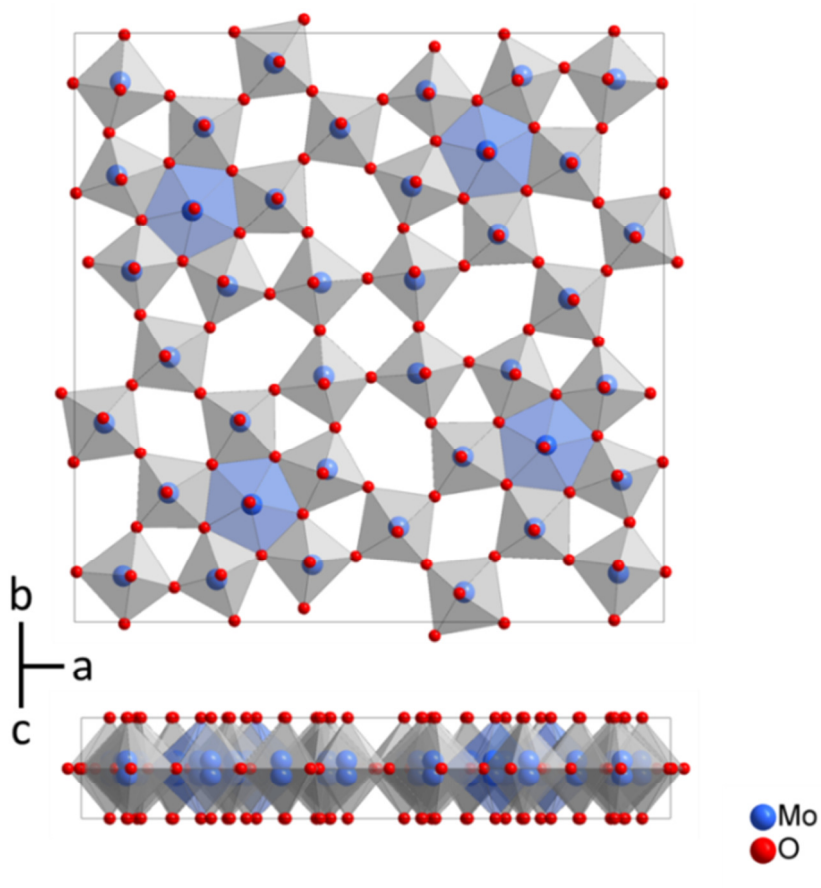


Abbildung 5.22: Verschiedene Blickwinkel auf die Elementarzelle von Mo_5O_{14} .^[41, 42] (Abbildung erstellt mit der Software Diamond^[39])

Für ternäre Molybdänmischoxide, wie der verwendete Mo/V/W-Mischoxidkatalysator, ist diese, zu den Magnéli-Phasen zählende, Phase in zahlreichen Publikationen beschrieben und charakterisiert.^[41, 42, 45-47, 50, 110, 126-130] So konnte anhand TEM-Messungen von verschiedenen Metallzusammensetzungen dieser Phase gezeigt werden, dass die Partikel aus 0,4 nm dicken Lamellen aufgebaut sind.^[24, 49, 66] Dies entspricht der kürzesten Kantenlänge der in Abbildung 5.22 gezeigten Elementarzelle^[41] ($a=b= 22,995 \text{ \AA}$ und $c= 3,937 \text{ \AA}$).

Im Folgenden fungiert diese Kantenlänge als die Dicke einer Oberflächenschicht. Mit dieser kann, unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.1 ermittelten BET-Oberfläche von $34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, das Volumen einer solchen Schicht berechnet werden. Für den Modellkatalysator sind dies $1,36 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$. Unter der Annahme, dass die Sauerstoffe homogen im gesamten Katalysator verteilt sind, kann aus dem Verhältnis von Oberflächen- zu Katalysatorvolumen, welches für den Modellkatalysator $0,242 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ beträgt^[80], die Menge der Sauerstoffe in der Oberflächenschicht bestimmt werden.^[66, 80] Bei einer Einwaage von 50 mg des Modellkatalysators entspricht dies $17 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ Sauerstoff, welcher über Redoxprozesse von

der Oberfläche entfernt werden kann. Der Vergleich der experimentell ermittelten ausgebauten Sauerstoffmenge ist in Tabelle 5.5 gezeigt.

Tabelle 5.5: Vergleich der aus CPR-Sprungexperimenten ermittelten Sauerstoffmenge und relativer Anteil dieser bezogen auf die über Redoxprozesse ausbaubare Sauerstoffmenge einer fiktiven Oberflächenschicht, bei 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ($17 \cdot 10^{-6}$ mol).

Temperatur / °C	ausgebaute Sauerstoffmenge nach Experiment			
	CPR ACR / 10^{-6} mol	CPR ACR / % Oberfläche	CPR MAC / 10^{-6} mol	CPR MAC / % Oberfläche
270	67,8	400	43,9	258
300	85,8	505	56,5	332
330	104	612	75,1	442

Nach diesem Modell können beide Aldehyde in Sprungreduktionen signifikant mehr Sauerstoff vom Katalysator ausbauen als auf der Oberfläche vorhanden ist. Demnach muss der Katalysator in der Lage sein, Sauerstoff aus tieferen Schichten an die Oberfläche zu transportieren und diesen dort für die Reaktion bereitstellen.

Diese Mengen verdeutlichen, dass ein Großteil des ausbaubaren Sauerstoffs vom Katalysatorbulk bereitgestellt wird und untermauern quantitativ die in der Literatur diskutierte Funktion des Bulks als Sauerstoffreservoir.^[66, 78-80]

5.4.6. Zusammenfassung der Sprungreduktionen

In diesem Kapitel konnte anhand von konzentrationsprogrammierten Sprungreduktionen beider Aldehyde am Modellkatalysator gezeigt werden, dass sich beide Aldehyde am Katalysator qualitativ gleich verhalten. Die Antwortkurven der Sprungreduktionen verlaufen für die Aldehyde fast deckungsgleich, wodurch sich bei den gewählten Bedingungen nahezu gleiche Umsätze für die Reduktionsmittel ergeben.

Weiterhin ist die zeitliche Abfolge der detektierten Produkte bei allen Experimenten unabhängig vom Aldehyd oder der gewählten Temperatur gleich. Zunächst werden Totaloxidationsprodukte detektiert und erst im weiteren Verlauf die gebildeten Säuren bzw. der nicht umgesetzte Aldehyd. Der hochoxydierte Katalysator ist demnach in der Lage, im Gegensatz zum stationär eingefahrenen, beide Säuren umsetzen. Dies lässt auf mindestens ein

weiteres Aktivzentrum schließen, wobei eines für die Folge- und eines für die Selektivoxidation verantwortlich ist.

Die Antwortkurven der beiden ungesättigten Carbonsäuren unterschieden sich jedoch sowohl in ihrer zeitlichen Detektion als auch in der Quantität. Während Acrylsäure bei der Acroleinoxidation das mengenmäßig größte Produkt ist und vor dem Aldehyden detektiert wird, trifft Methacrylsäure bei der Oxidation von Methacrolein mit erheblicher zeitlicher Verzögerung im Massenspektrometer auf und wird zudem in signifikant geringerem Maße detektiert. Dies ist auf die unterschiedliche Folgeoxidation (vgl. Kapitel 5.3.4) beider Säuren zurückzuführen.

Die umgesetzte Stoffmenge beider Aldehyde liegt bei nahezu allen Temperaturen in einem vergleichbaren Bereich (60 bis $80 \cdot 10^{-6}$ mol) und ist demnach unter den gewählten Bedingungen temperaturunabhängig. Dennoch wird für beide Aldehyde eine Erhöhung des ausgebauten Sauerstoffs beobachtet. Die Mengen an ausgebautem Sauerstoff sind für die Experimente mit Acrolein signifikant höher als für solche mit Methacrolein. Der erhöhte Sauerstoffausbau ist für beide Aldehyde auf die mit zunehmender Temperatur verstärkte Bildung von Totaloxidationsprodukten zurückzuführen.

Unabhängig vom Aldehyd sowie der gewählten Temperatur konnte eine große Menge an Kohlenstoff nicht detektiert werden. Die absolute Menge fehlenden Kohlenstoffs in den Experimenten mit Methacrolein (ca. 90 %) ist deutlich größer als in denen mit Acrolein (ca. 50 %). Dies ist zu Teilen mit der Ausbildung von Coke-Ablagerungen zu erklären. *Ex-situ*-Analysen der reduzierten Katalysatoren bestätigen dies.

Durch die Charakterisierung der Ausbauproben konnte weiterhin gezeigt werden, dass der Katalysator redoxstabil ist und durch den Wechsel von oxidierender und reduzierender Atmosphäre sowie dem erheblichen Sauerstoffausbau keinen strukturellen Veränderungen unterliegt.

Über ein vorgestelltes Modell zur Abschätzung der aus dem Katalysator ausgebauten Sauerstoffmenge wurde gezeigt, dass neben Oberflächensauerstoff auch zu großen Teilen Sauerstoff aus dem Bulk des Katalysators an der Reaktion beteiligt ist. Der Katalysator ist demnach in der Lage Sauerstoff aus seinem Innern an die Oberfläche zu transportieren und stellt diesen dort für die Reaktionen bereit.

Die Dynamik dieses Sauerstofftransports wird im nächsten Kapitel mit Hilfe von konzentrationsprogrammierten Pulsreduktionen genauer untersucht.

5.5. CPR-Pulsexperimente am System ACR-MOX

Im vorangegangenen Kapitel wurde anhand der Antwortkurven von Sprungreduktionen beider Aldehyde, eine Abhängigkeit der Katalysatorperformance vom Reduktionsgrad seiner Oberfläche aufgezeigt. Weiterhin wurde anhand eines Modells gezeigt, dass mehr Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut wird, als an dessen Oberfläche initial zur Verfügung steht. Der Katalysator ist demnach in der Lage Sauerstoff aus seinem Innern an die Oberfläche zu transportieren und diesen für die Reaktion bereitzustellen. Diese Dynamik wird im aktuellen Kapitel mit Hilfe von konzentrationsprogrammierten Pulsreduktionen weiter untersucht.

Pulsreduktionen zählen, wie auch die in Kapitel 5.4 vorgestellten Sprungreduktionen, zu den konzentrationsprogrammierten Experimenten. Bei Pulsreduktionen wird das Reduktionsmittel jedoch nicht permanent mit dem Feed auf den Katalysator gegeben sondern pulsartig. Hierdurch sind Größen wie die aktive Oberfläche geträgerter Mischoxidkatalysatoren zugänglich.^[131] Weiterhin können Informationen bezüglich der Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche und der katalytischen Performance erhalten werden. POPOVA et al.^[96] und ANDRUSHKEVICH^[35] beobachteten anhand von verschiedenen Pulsreduktionen mit Acrolein an auf Siliziumdioxid geträgerten Vanadium-Molybdänkatalysatoren einen Einfluss des Oberflächenreduktionsgrades auf die katalytische Performance. Sie postulierten eine selektiver verlaufende Oxidation mit zunehmendem Reduktionsgrad der Katalysatoroberfläche. BÖHLING et al. bestätigten diese These mit Acroleinreduktionspulsen an Mo/V-Mischoxiden.^[95] Durch die Variation der Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen wurde in dieser Arbeit ein weiterer Freiheitsgrad in die Experimente eingebracht, wodurch weitere Einblicke in die Dynamik des Katalysators möglich sind. BÖHLING beobachtete eine Abnahme des Verhältnisses von Acrylsäure zu Kohlenstoffdioxid mit steigendem Pulsabstand. Hieraus folgte er eine Reoxidation von katalytisch unselektiven Zentren durch den Katalysator selbst.^[95] Dies steht im Einklang mit der Funktion des Katalysators als Sauerstoffreservoir (vgl. Kapitel 2.4), welcher die Katalysatoroberfläche reduzieren und oxidieren kann.^[79, 123] Pulsreduktionen ermöglichen demnach Einblicke in die Dynamik des Katalysatorsauerstoffs unter prozessnahen Bedingungen.

Im aktuellen Kapitel werden anhand von Pulsreduktionen mit verschiedenen Pulsabständen die Ergebnisse der Sprungreduktionen (vgl. Kapitel 5.4) im Hinblick auf die Dynamik des Katalysatorsauerstoffs vertiefend untersucht. Da aus den Sprungreduktionen beider Aldehyde hervorging, dass mit Acrolein die meiste Sauerstoffmenge vom Katalysator entfernt werden konnte, wird zunächst anhand dieses Aldehyds die Dynamik des Modellkatalysators studiert. Hierzu werden Pulsreduktionen bei verschiedenen Pulsabständen sowie unterschiedlichen

Acroleinstoffmengen und Temperaturen durchgeführt. Weiterhin wird der Einfluss von Wasser sowie jener der Folgeoxydation von Acrylsäure bei diesen Reaktionsbedingungen untersucht. Zusätzlich wird mit isothermen Reoxydationen, welche sich an die Pulsreduktionen anschließen, der Verbleib der fehlenden Kohlenstoffe untersucht. Auf Grundlage der erhaltenen Ergebnisse werden die bisher erarbeiteten Unterschiede überprüft und die mechanistischen Ideen zu den Selektivoxydationen beider Aldehyde weiterentwickelt.

5.5.1. Reduktionspulse bei 300 °C und 60 s Pulsabstand

Die Abbildung 5.23 zeigt exemplarisch den Verlauf der berechneten Stoffmengenströme, welche die Antwortkurven eines Pulsreduktionsexperiments mit Acrolein bei 300 °C und einem Pulsabstand von 60 Sekunden darstellen.

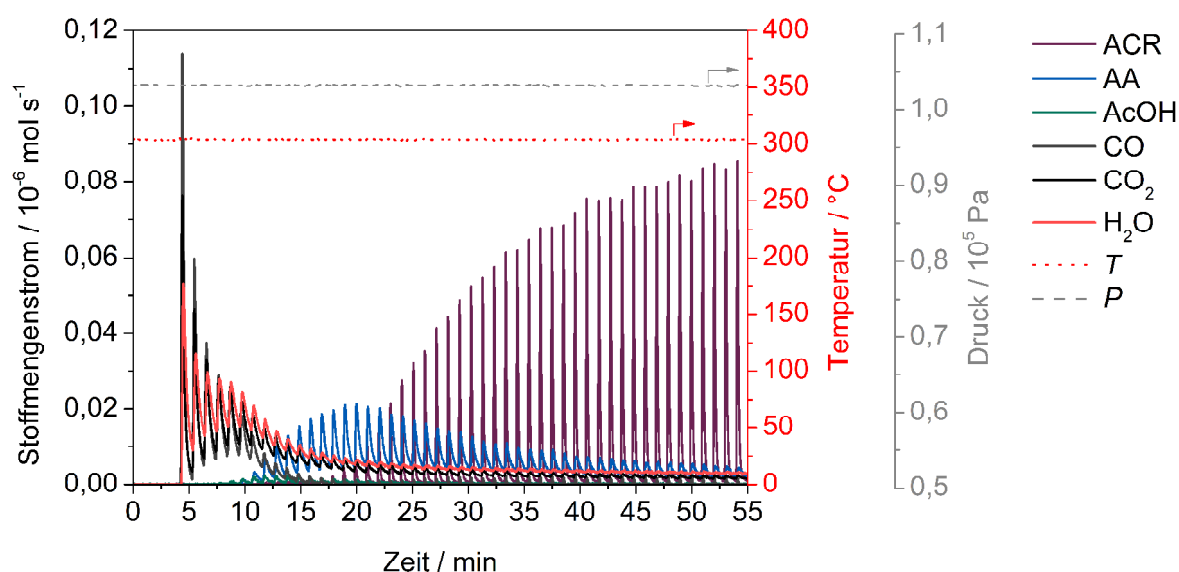


Abbildung 5.23: Verlauf der Puls-Reduktionsmessung an 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 300 °C. Insgesamt 50 ACR-Reduktionspulse mit einem Abstand von 60 s zwischen zwei Pulsen und aufgegebene Stoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Der Verlauf der Stoffmengenströme des gezeigten Pulsreduktionsexperiments ähnelt jenem der Sprungreduktionen (vgl. Kapitel 5.4). Zu Beginn werden ausschließlich Totaloxydationsprodukte detektiert. Erst nach einigen Reduktionspulsen werden auch Acrylsäure sowie in geringen Mengen Essigsäure detektiert. Im weiteren Verlauf wird schließlich auch das Reduktionsmittel Acrolein detektiert.

Für einen besseren Überblick der beschriebenen Verläufe sowie der Interpretation dieser werden die detektierten Stoffmengenströme gemäß Gleichung 4.30 integriert und die erhaltenen Stoffmengen für jede Substanz pro Puls aufgetragen (siehe Abbildung 5.24, links). Aus diesen pro Puls ermittelten Stoffmengen werden zusammen mit den Stoffmengen der Leerrohrexperimente (vgl. Kapitel 9.8.5) die Kenngrößen Umsatz und Selektivität ermittelt (siehe Abbildung 5.24, rechts).

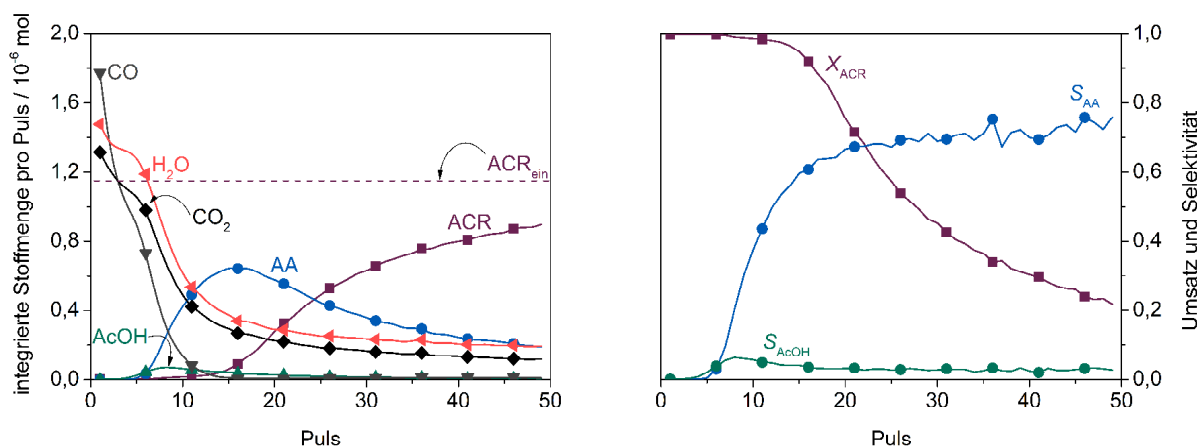


Abbildung 5.24: Verlauf der pro Puls integrierten Stoffmenge für jede Substanz (links) sowie Umsatz- und Selektivitätskurven für die Puls-Reduktionsmessung an 99,9 mg Mo₈V₂W_{0,5}O_x bei 300 °C. Insgesamt 50 ACR-Reduktionspulse mit einem Abstand von 60 s zwischen zwei Pulsen sowie einer aufgegebenen Stoffmenge an ACR pro Puls von $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol (gestrichelte horizontale Linie im linken Bild). Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Es zeigt sich, dass sich die Verläufe der Totaloxidationsprodukte voneinander unterscheiden. Während Kohlenstoffmonoxid bis Puls 15 vollständig abnimmt, zeigen die Verläufe von Wasser und Kohlenstoffdioxid die Ausbildung einer Schulter bei Puls fünf sowie einen asymptotischen Verlauf zu Werten um $1,2 \cdot 10^{-6}$ mol im Falle von CO₂ und $1,9 \cdot 10^{-6}$ mol für H₂O. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in unterschiedlich ablaufenden Folge- und Parallelreaktionen.

Aus den stationären Experimenten ist bekannt, dass Acrylsäure vom Modellkatalysator erst bei Temperaturen oberhalb 330 °C oxidiert wird (vgl. Kapitel 5.3.2). Weiterhin werden bei der Acroleinoxidation unterhalb dieser Temperatur Totaloxidationsprodukte und Essigsäure detektiert. Somit wird, wenn auch nur zu geringen Mengen, Acrolein bei diesen Bedingungen in einer Parallelreaktion unselektiv oxidiert (vgl. Kapitel 5.3.3). Die zuletzt genannte unselektive Oxidation findet in der oben gezeigten Pulsreduktion auch permanent statt und

resultiert in einem von null verschiedenen Wert für Kohlenstoffdioxid und Wasser. Zu Beginn des Reduktionsexperiments befindet sich der Katalysator in einem hochoxidierten Zustand (vgl. Kapitel 4.3.1). Die Ausbildung der zuvor genannten Schulter der Totaloxidationsprodukte kann daher mit der Folgeoxidation der am Katalysator gebildeten Acrylsäure erklärt werden. Hierfür spricht auch, dass erst nach Puls fünf Acrylsäure detektiert wird. Dies steht im Einklang, wie ebenfalls der Verlauf der Sprungreduktionen (vgl. Kapitel 5.4), mit den in der Literatur diskutierten unterschiedlichen Aktivzentren der verwendeten Mischoxidkatalysatoren.^[65, 82, 95, 97]

Zusätzlich zur besseren Übersicht der Verläufe der Komponenten kann mit der pulsweisen Auswertung dieser Experimente die Katalysatorperformance zu verschiedenen Zeiten bzw. Zuständen des Katalysators ermittelt werden. Hierdurch werden weitere Einblicke in die Dynamik des Katalysators gewährt und es können Rückschlüsse auf den Mechanismus der Selektivoxidation gezogen werden.

So wird Acrolein während der ersten sieben Pulse vollständig umgesetzt. Erst mit steigender Pulsanzahl nimmt der Umsatz des Aldehyds ab. Allerdings wird selbst bei Puls 50 noch ein Umsatz von 23 % erreicht. Der Rückgang des Umsatzes kann mit der immer reduzierten Oberfläche des Katalysators erklärt werden. Zu Beginn der Reduktion ist die Katalysatoroberfläche in einem hochoxidierten Zustand. Mit jedem Acroleinpuls wird von dieser Oberfläche dann Sauerstoff entfernt. So wird die Oberfläche des Modellkatalysators mit jedem Puls stärker reduziert. Dies kommt einer Verringerung der verfügbaren aktiven Zentren gleich, da nur diejenigen Zentren für den nächsten Puls zur Verfügung stehen, die in der Zeit zwischen zwei Reduktionspulsen vom Katalysator bzw. dessen Bulk reoxidiert werden konnten.

Umgekehrt verhält es sich mit der Selektivität zur Bildung von Acrylsäure. Diese steigt zwischen Puls fünf und 15 steil von null auf 60 % an, flacht dann allerdings ab, bis schließlich bei Puls 50 eine Selektivität von 76 % erreicht wird. Mit steigendem Reduktionsgrad der Katalysatoroberfläche verläuft die Selektivoxidation demnach zunehmend selektiver. Dies bestätigt den in der Literatur^[7, 51, 80, 95, 96] diskutierten positiven Einfluss des Reduktionsgrades auf die Selektivoxidation.

Dass die Reaktionen am Modellkatalysator mit steigender Pulsanzahl selektiver verlaufen, wird auch bei Betrachtung der ermittelten Elementbilanzen deutlich (siehe Abbildung 5.25). So nimmt die Kohlenstoffbilanz zunächst von Puls eins an bis Puls fünf ab. Mit dem Detektieren von Acrylsäure steigt diese jedoch, bis sie schließlich bei Puls 30 Werte von mehr als 95 % erreicht.

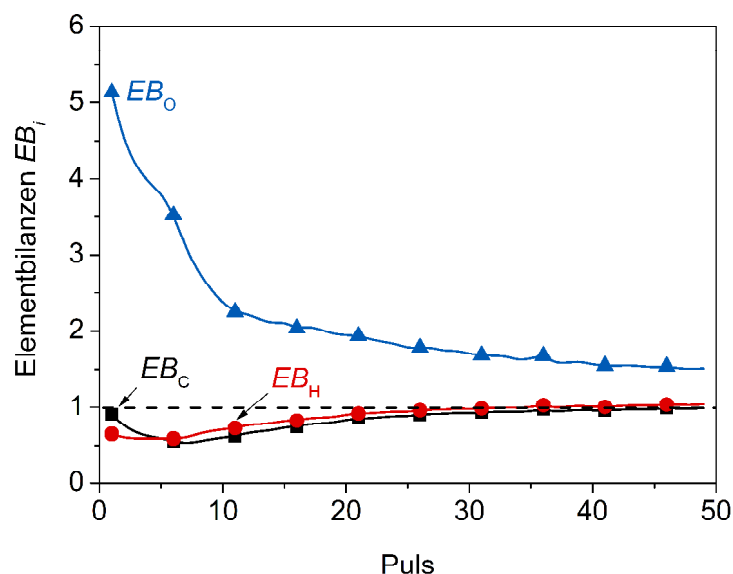


Abbildung 5.25: Verlauf der Elementbilanzen pro Puls. 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ 300 °C Pulsabstand 60 s. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Weiterhin kann mit der Sauerstoffelementbilanz der zuvor beschriebene Sauerstoffabbau verfolgt werden. Zu Beginn der Reduktion, wo lediglich Totaloxidaionsprodukte detektiert werden, nimmt die Sauerstoffbilanz Werte größer fünf an. Demnach verlassen zu Beginn fünfmal so viele Sauerstoffe den Reaktor wie in das System in Form von Acrolein eingebracht werden (vgl. Gleichung 4.43).

Wie bereits beschrieben werden mit jedem Puls weitere Sauerstoffe von der Katalysatoroberfläche entfernt und diese somit reduziert. Die zurückbleibenden Leerstellen werden dann vom Katalysator aufgefüllt^[7, 80] bzw. durch die Oxidation reduzierten Aktivzentren reoxidiert. Diese Reoxidation bedingt einen Transport des Katalysatorsauerstoffs zu den Zentren hin. Im zuvor gezeigten Experiment beträgt der Pulsabstand 60 Sekunden. Durch die Variation dieses Zeitintervalls kann dieser dynamische Prozess des Sauerstofftransports genauer untersucht werden.

5.5.2. Einfluss des Pulsabstandes

Die Abbildung 5.26 zeigt die berechneten Umsatz- und Selektivitätskurven der Pulsreduktionsexperimente mit Acrolein bei unterschiedlichen Pulsabständen. Qualitativ ähneln die erhaltenen Antwortkurven aller Pulsabstände den zuvor beschriebenen.

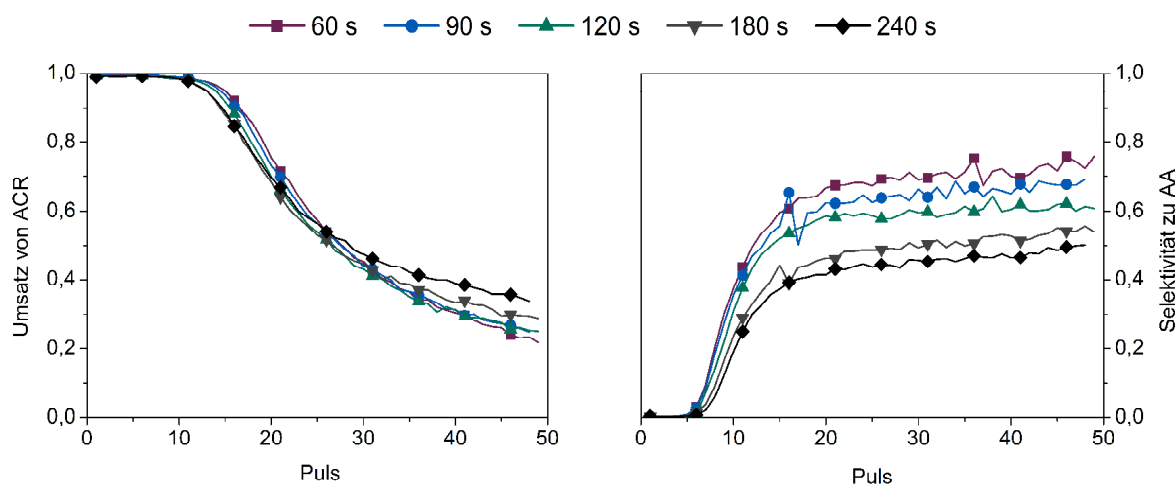


Abbildung 5.26: Vergleich der Umsätze und Selektivitäten bei verschiedenen Pulsabständen. 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ 300 °C Pulsabstand 60 - 240 s. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Die Umsätze aller Pulsabstände sind bis einschließlich Puls zehn über 98 %. Danach nehmen die Umsätze mit zunehmender Pulsanzahl ab. Im Bereich zwischen Puls elf und 25 nimmt der Umsatz mit steigendem Pulsabstand ab. Bei Puls 26 setzt der Katalysator bei allen Pulsabständen gleich viel Aldehyd um. Mit weiter zunehmender Pulsanzahl laufen die Umsatzkurven auseinander, wobei mit höherem Pulsabstand höhere Umsätze erzielt werden. Letzteres kann mit dem zuvor beschriebenen Transport von Sauerstoff zu den Aktivzentren sowie deren damit verbundener Reoxidation erklärt werden. Wenn der Katalysator mehr Zeit hat um Sauerstoff an die Zentren zu transportieren, stehen somit mehr reoxidierte Zentren für den nachfolgenden Reduktionspuls zur Verfügung.

Im vermeintlichen Widerspruch hierzu stehen die erhaltenen Umsätze der Pulse elf bis 25, die mit zunehmendem Pulsabstand geringere Umsätze erzielen. Eine mögliche Erklärung hierfür liefern die errechneten Selektivitäten. Diese steigen unabhängig vom Pulsabstand bereits ab Puls fünf an und werden mit steigendem Pulsabstand signifikant kleiner. Dies bestätigt die Ergebnisse von BÖHLING^[95] eines schlechteren Produktverhältnisses von Acrylsäure zu Kohlenstoffdioxid mit größer werdendem Pulsabstand. Die höher oxidierte Oberfläche ist, wie in der Literatur^[7, 51, 65, 80, 95, 96] diskutiert, unselektiv für die Partialoxidation. Durch die unselektiv verlaufende Oxidation können Aktivzentren durch gebildeten Coke blockiert werden, was sich in einem niedrigeren Umsatz widerspiegeln würde. Gestützt wird diese These durch den Verlauf der ermittelten Elementbilanzen (siehe Abbildung 5.27).

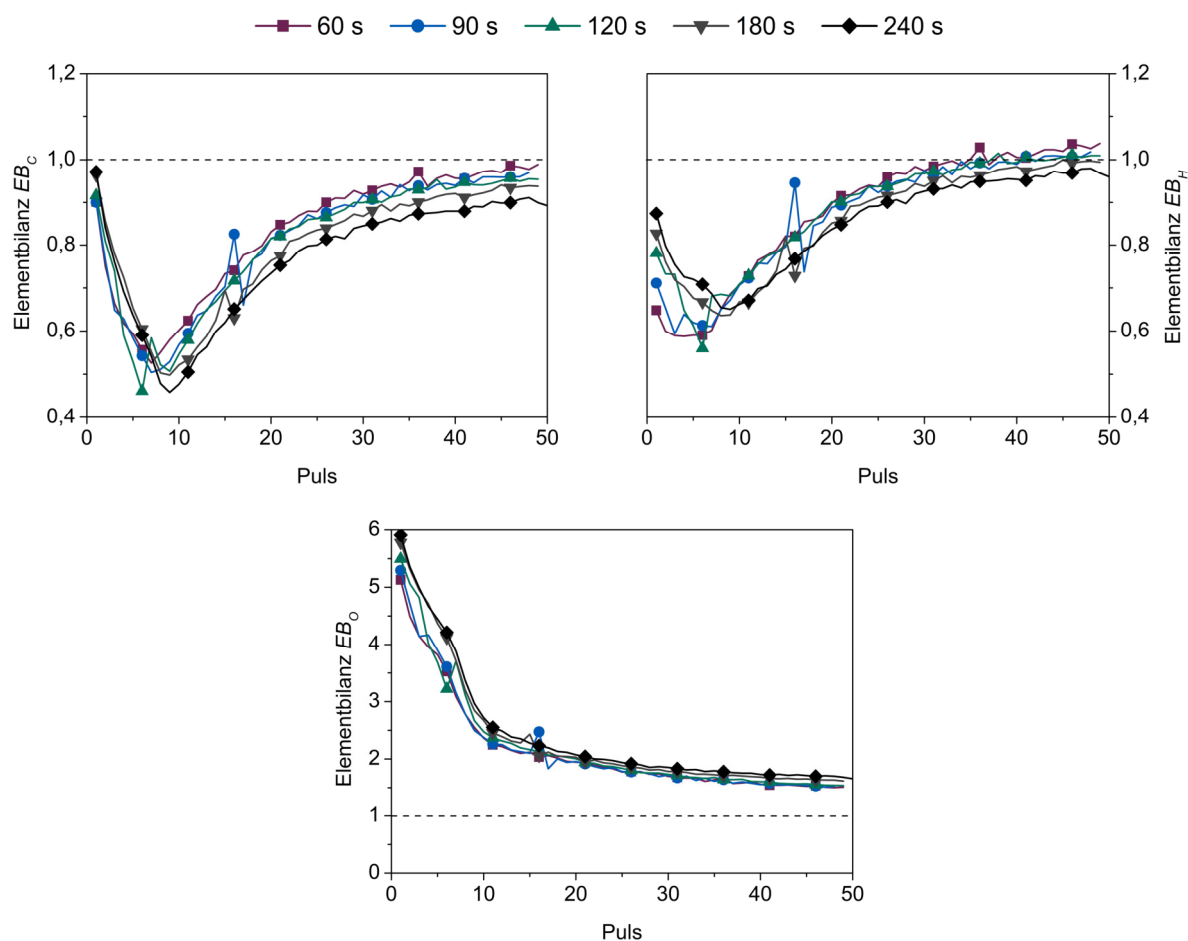


Abbildung 5.27: Vergleich der Elementbilanzen EB_i der einzelnen Pulsabstände für jeden Puls. 300 °C Pulsabstände 60 - 240 s. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1} \text{ (STP)}$)

Qualitativ zeigen die Elementbilanzen aller Pulsabstände die unter Kapitel 5.5.1 beschriebenen Verläufe. Bei genauerer Betrachtung werden jedoch auch hier Unterschiede in Abhängigkeit des Pulsabstandes beobachtet.

So nimmt die Sauerstoffbilanz mit steigendem Pulsabstand zu. Da für die unselektiv ablaufende Oxidation mehr Sauerstoff als für die selektive benötigt wird, ist dies ein weiterer Beleg für die unselektiv ablaufende Oxidation bei höher oxidierteter Oberfläche. Weiterhin wird hiermit der Transport des Katalysatorsauerstoffs zu den Aktivzentren bestätigt. Mit größerem Pulsabstand wird mehr Sauerstoff zu den Aktivzentren transportiert von wo aus dieser in die Produkte eingebaut werden kann.

Die Elementbilanz für Wasserstoff zeigt zunächst eine mit steigendem Pulsabstand bessere Wiederfindung. Mit zunehmender Pulsanzahl dreht sich dieses Verhältnis allerdings um. Dies kann zum einen mit der unselektiv ablaufenden Oxidation und der damit erhöhten

Wassermenge begründet werden. Zum anderen ist bekannt, dass H_2O aufgrund von Wechselwirkungen mit der Rohrleitungswand sowie dem Katalysator selbst eine größere Verweilzeit im Rohrleitungssystem und auf der Katalysatoroberfläche hat (vgl. Kapitel 4.1) als beispielsweise CO_2 . Hierdurch kommt es zu einem Tailing der Wasser-Antwortpulse und somit bei kurzen Pulsabständen zu einer Verschleppung des Antwortpulses in den darauf folgenden Puls. Letzteres erklärt auch die positiven Werte für die Wasserstoffbilanzen ab Puls 35 bei kleinen Pulsabständen.

Unabhängig vom Pulsabstand sinken die Kohlenstoffbilanzen zunächst bis auf 50 %. Dieses Minimum wird für alle Pulsabstände bei Puls zehn erreicht. Anschließend steigen die Kohlenstoffbilanzen, wobei mit steigendem Pulsabstand schlechtere Bilanzen erhalten werden. Zur Verdeutlichung dieser Beobachtung sind nachfolgend die Stoffmengen des fehlenden Kohlenstoffs über alle Pulse für jeden Pulsabstand aufgetragen (siehe Abbildung 5.28).

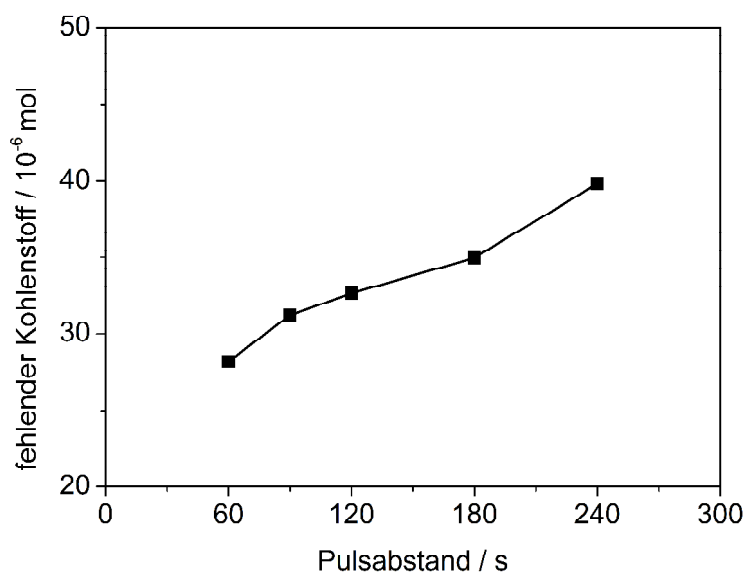


Abbildung 5.28: Summe des fehlenden bzw. in Form von Coke auf dem Katalysator verbleibenden Kohlenstoffs über 50 Reduktionspulse in Abhängigkeit des Pulsabstandes bei 300 °C. (100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}$; $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Die fehlende Kohlenstoffmenge nimmt mit steigendem Pulsabstand signifikant zu. Demnach geht mit der schlechteren Selektivität der Oxidation auch eine vermehrte Coke-Bildung einher.

Wie zuvor beschrieben, durchschreiten alle Kohlenstoffbilanzen, unabhängig des Pulsabstandes, ihr Minimum bei Puls zehn. Dies korreliert ebenfalls mit der detektierten Menge an Kohlenstoffmonoxid. Wie bereits in Kapitel 5.5.1 beschrieben, nimmt die detektierte Stoffmenge an Kohlenstoffmonoxid fast vollständig bis Puls zehn ab. Diese Beobachtung gilt unabhängig vom gewählten Pulsabstand. Weiterhin kann in der Selektivität zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid keine Abhängigkeit vom Pulsabstand festgestellt werden (siehe Abbildung 5.29).

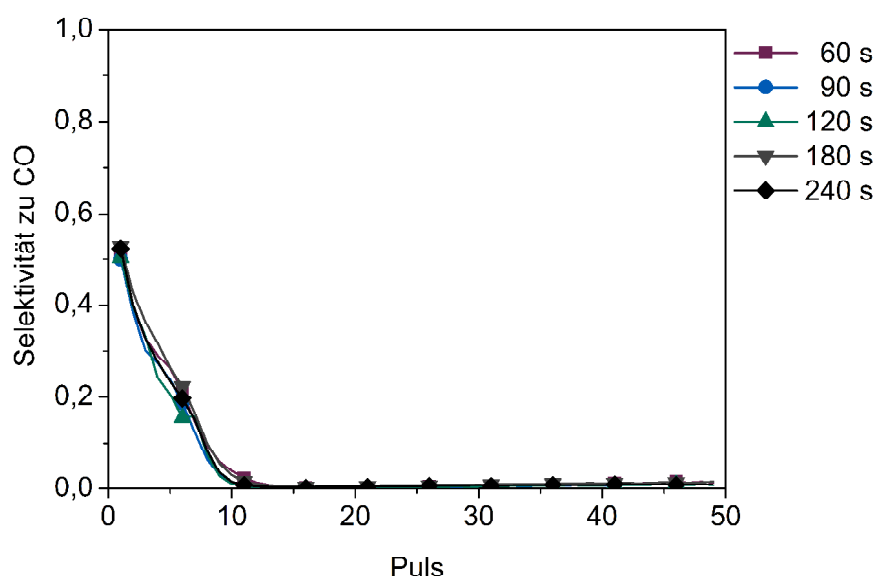


Abbildung 5.29: Vergleich der berechneten CO-Selektivitäten aus CPR-Pulsreduktionen mit Acrolein bei 300 °C und verschiedenen Pulsabständen. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht. (100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}$; $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Diese Beobachtung ist ein weiteres Indiz für die These von verschiedenen Aktivzentren, welche bei unterschiedlichen Temperaturen reoxidiert werden können.^[65, 80, 82, 97] Zu Beginn des Experiments verfügt der hochoxydierte Modellkatalysator (vgl. Kapitel 4.3.1) über beide Arten an Aktivzentren, wobei unter den gewählten Bedingungen nur eines vom Katalysator mit Sauerstoff reoxidiert wird. Das Aktivzentrum, welches für die Folgeoxidation der Säure verantwortlich ist und somit CO bildet, setzt die gebildete Säure so lange um bis es reduziert und somit inaktiv ist.

Dass der Katalysator Sauerstoff zu den Aktivzentren transportiert und diesen somit für die Reaktionen zur Verfügung stellt, wird durch verschiedene Beobachtungen bestätigt. Zum einen durch die mit steigendem Pulsabstand zunehmenden Umsätze, zum anderen durch die

schlechter werdenden Selektivitäten. Am deutlichsten wird dieser Transport jedoch bei Betrachtung der Sauerstoffbilanz bzw. der hiermit verbundenen Größe des aus dem Katalysator ausgebauten Sauerstoffs (vgl. Gleichung 4.47) wie in Abbildung 5.30 dargestellt.

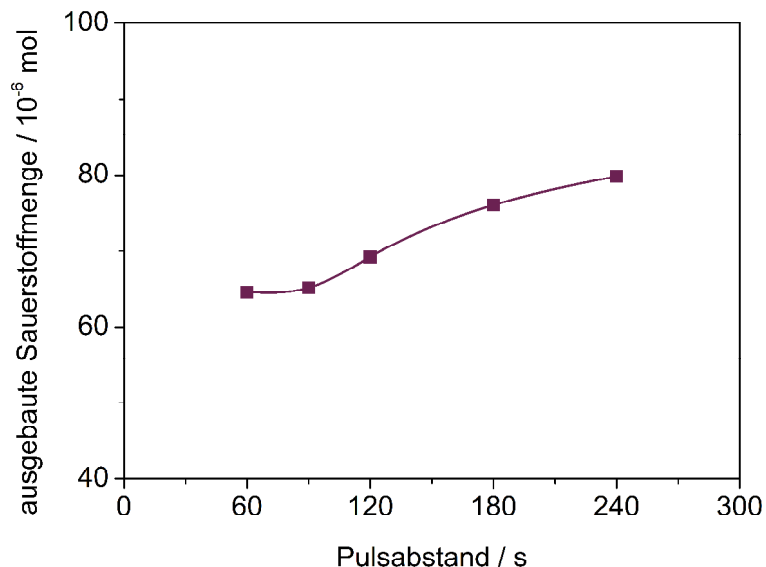


Abbildung 5.30: Aus 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ in CPR-Pulsreduktionen mit 50 Acroleinpulsen verschiedener Abstände ausgebaute Sauerstoffmenge. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Mit steigendem Pulsabstand wird demnach mehr und mehr Sauerstoff vom Katalysator ausgebaut. Dies beweist die Dynamik des Katalysators und dessen Fähigkeit, seinen eigenen Sauerstoff zu den Aktivzentren transportieren zu können, um diesen dort für die Oxidation zur Verfügung zu stellen.

Der beobachtete Sauerstoffausbau steht somit stellvertretend für den Katalysatorsauerstofftransport. Hierbei handelt es sich um einen kinetischen Effekt, welcher in den nachfolgenden Abschnitten mit Konzentrations- und Temperaturvariationen weiter untersucht wird.

5.5.3. Einfluss der eingetragenen Acroleinstoffmenge

Analog zu den Abstandsvariationen bei 300 °C folgen nun die Verläufe der Umsätze und Selektivitäten der verschiedenen Pulsabstände bei zusätzlicher Variation der Acroleinstoffmenge in den aufgegebenen Reduktionspulsen.

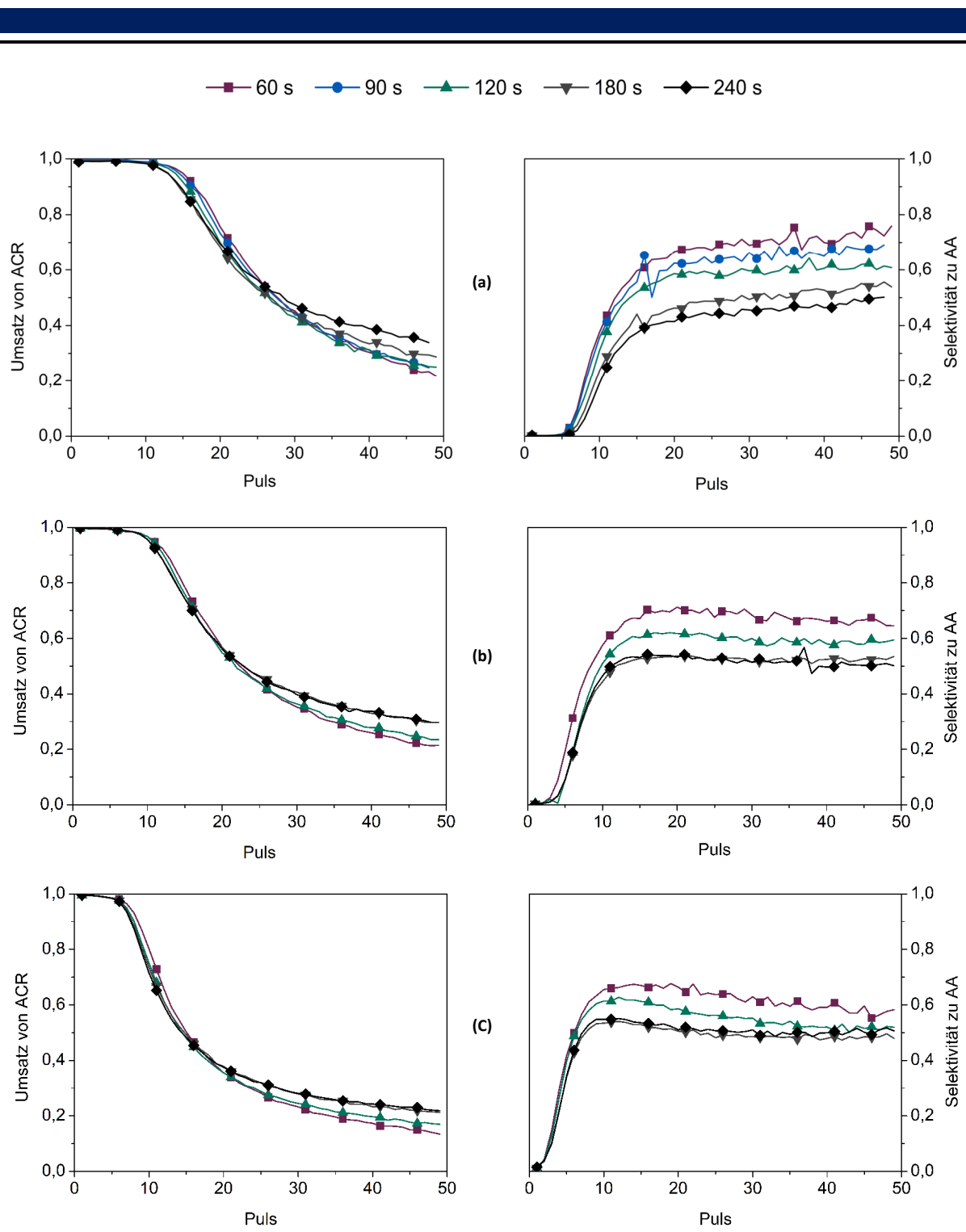


Abbildung 5.31: Vergleich der Umsätze und Selektivitäten bei verschiedenen Konzentrationen an Acrolein pro Puls an 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 300 °C. Insgesamt 50 ACR-Reduktionspulse mit einem Abstand von 60 bis 240 s zwischen zwei Pulsen und aufgegebene Stoffmenge pro Puls: (a) = $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol; (b) = $1,61 \cdot 10^{-6}$ mol; (c) = $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP)) Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich einer besseren Übersicht.

Die aufgegebene Stoffmenge an Acrolein nimmt in der gezeigten Abbildung 5.31 von (a) nach (c) zu. Qualitativ zeigt der Modellkatalysator in allen Experimenten die gleichen

Antwortkurven. Mit steigender Konzentration an Reduktionsmittel pro Puls nimmt die Anzahl der Pulse mit Vollumsatz ab. Ebenso sinkt der Umsatz, welcher bei Puls 50 noch erreicht wird. Der Rückgang des beobachteten Umsatzes mit steigender Konzentration ist mit der unveränderten Anzahl an Aktivzentren des Katalysators zu erklären. So werden mit steigender Konzentration pro Puls mehr Aktivzentren für die Oxidation beansprucht, wodurch früher alle vorhandenen Aktivzentren reduziert vorliegen. Mit zunehmender Konzentration des Reduktionsmittels wird bei Vollumsatz weiterhin pro Puls mehr Sauerstoff von der Oberfläche entfernt. Dies hat, bei langsamerem Transport des Sauerstoffes zu den Zentren, einen Rückgang des Umsatzes zur Folge.

Weiterhin wird so früher ein selektiver Zustand auf der Katalysatoroberfläche erreicht. Während im Referenzexperiment (a) erst ab Puls sechs Acrylsäure detektiert werden kann, ist dies bei (b) schon ab Puls drei und im Falle von (c) bereits ab dem zweiten Puls möglich. Zum einen wird bei steigender Konzentration mehr Aldehyd pro Puls umgesetzt, wodurch wiederum mehr Sauerstoff von der Oberfläche des Modellkatalysators entfernt wird. Zum anderen trifft zu Beginn des Experiments mehr Aldehyd auf einen hochoxydierten Katalysator, der diesen unselektiv umsetzt. Das bei der vermehrt stattfindenden Totaloxidation entstehende Wasser könnte, wie in der Literatur^[7, 81, 83, 88, 89] diskutiert (vgl. Kapitel 2.3), die Desorption der Acrylsäure erleichtern und somit die Folgeoxidation reduzieren.

Die weiteren in Kapitel 5.5.2 festgestellten Beobachtungen in Bezug auf die Elementbilanzen und die Bildung von Kohlenstoffmonoxid können durch die Konzentrationsvariation bestätigt werden. Unabhängig vom Pulsabstand sowie weitestgehend unabhängig von der Konzentration des Reduktionsmittels werden ähnliche Mengen an Kohlenstoffmonoxid detektiert (siehe Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Vergleich der gebildeten Kohlenstoffmonoxidemengen bei verschiedenen Pulsabständen und Acroleinstoffmengen. Bei CPR-Pulsexperimenten mit ACR an 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

pro Puls eingetragene ACR-Stoffmenge	Stoffmenge an CO nach Pulsabstand / 10^{-6} mol			
	60 s	120 s	180 s	240 s
$1,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	7,74	7,21	7,47	7,67
$1,61 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	6,62	6,48	6,01	6,04
$2,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	6,89	6,75	6,56	6,39

Die Anzahl der Pulse, in welchen Kohlenstoffmonoxid detektiert werden kann, verschiebt sich erwartungsgemäß mit steigender Konzentration zu geringeren Pulsanzahlen. Während bei der niedrigsten Konzentration zehn Pulse lang Kohlenstoffmonoxid detektiert wird, ist bei den Experimenten mit der höchsten Konzentration nach Puls sieben kein CO mehr detektierbar. Dies bekräftigt die Aussage von unterschiedlichen Aktivzentren (vgl. Kapitel 5.4), wobei eines unter den gewählten Bedingungen nicht vom Katalysator reoxidiert werden kann.

Mit der Zunahme der Konzentration steigt zudem die Menge des fehlenden Kohlenstoffs signifikant an (Abbildung 5.32).

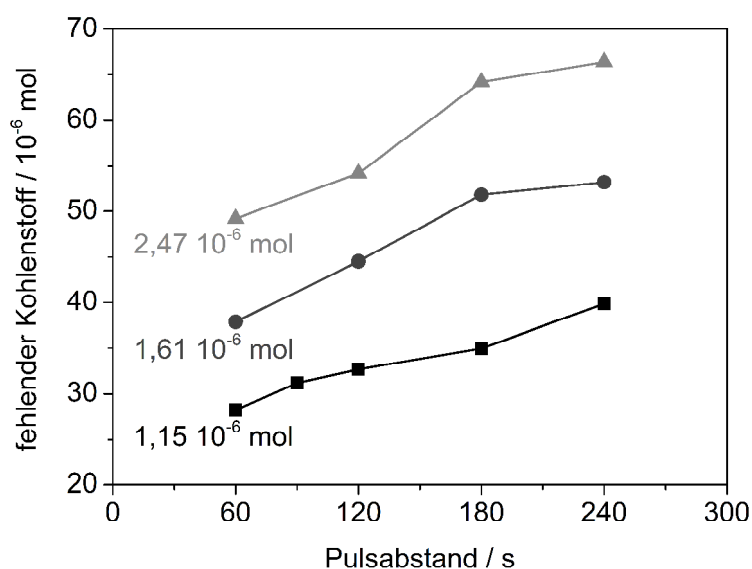


Abbildung 5.32: Vergleich der gebildeten Cokemengen in CPR-Pulsreduktionen mit 50 Acroleinpulsen verschiedener Stoffmengen an 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Mit steigender Acroleinstoffmenge wird demnach mehr Coke auf der Katalysatoroberfläche gebildet. Dies bestätigt die Beobachtung einer vermehrten Coke-Bildung bei niedrigeren Selektivitäten (vgl. Kapitel 5.5.2 sowie Abbildung 5.31). Eine mögliche Erklärung wäre, dass auf dem Katalysator gebildete, noch adsorbierte Säure mit in der Gasphase befindlichen Aldehyden reagiert und so Coke-Spezies entstehen. Bei höherer Stoffmenge des Aldehyds wäre die Wahrscheinlichkeit für eine solche Reaktion erhöht und es würden mehr dieser Coke-Spezies gebildet werden. Dies ist allerdings nur eine Möglichkeit und kann mit den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht weiter untersucht werden.

Eine weitere Übereinstimmung der in Kapitel 5.5.2 gemachten Beobachtungen ist der Verlauf der aus dem Katalysator ausgebauten Sauerstoffmenge (Abbildung 5.33).

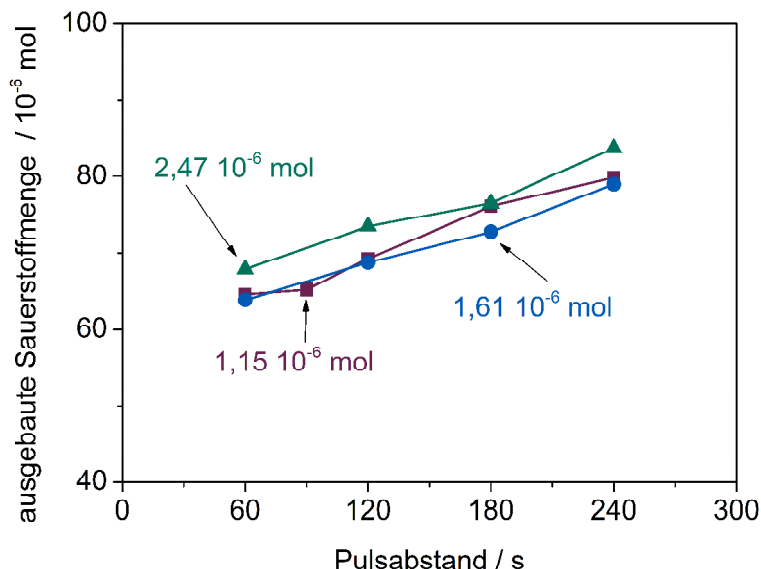


Abbildung 5.33: Vergleich der in CPR-Pulsreduktionen ausgebauten Sauerstoffmenge aus 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ mit 50 Acroleinpulsen verschiedener Stoffmengen. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Mit steigendem Pulsabstand nimmt die Menge an ausgebautem Sauerstoff zu. Wie in Kapitel 5.5.2 beschrieben, kann dies mit dem Transport von katalysatoreigenem Sauerstoff hin zu den aktiven Zentren erklärt werden. Die Erhöhung der Acroleinstoffmenge hat allerdings keinen signifikant gesteigerten Sauerstoffausbau zur Folge. Diese Beobachtung hängt ebenfalls mit dem Sauerstofftransport zusammen. So verfügt der Katalysator zu Beginn der Reduktionen über eine gewisse Anzahl an Sauerstoffen auf seiner Oberfläche. Diese sind, da im hochoxidierten Zustand vermehrt sauerstoffverbrauchende Prozesse ablaufen, bereits nach wenigen Reduktionspulsen verbraucht. Für die weitere Umsetzung des Aldehyds muss der Sauerstoff aus dem Innern des Katalysators an die Oberfläche transportiert werden. Somit kann die gewählte Zeit zwischen den Reduktionspulsen als limitierender Faktor für den Sauerstoffausbau gesehen werden.

Verdeutlicht wird dies, wenn die experimentell ermittelte ausgebaute Sauerstoffmenge mit jener an der Oberfläche des Katalysators zur Verfügung stehender verglichen wird (vgl. Kapitel 5.4.5). Da sich die ausgebauten Sauerstoffmengen eines Pulsabstandes nicht signifikant unterscheiden (vgl. Abbildung 5.33), werden im Folgenden die Werte der

Experimente mit der geringsten Acroleinstoffmenge ($1,15 \cdot 10^{-6}$ mol) für diese Betrachtung verwendet.

Nach dem in Kapitel 5.4.5 vorgestellten Modell können bei einer Einwaage von 100 mg des Modellkatalysators, unter der Annahme, dass die gesamte Katalysatormasse an den Reaktionen teilnimmt, $620 \cdot 10^{-6}$ mol Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut werden. Sofern nur die über Redoxprozesse verfügbaren Sauerstoffmengen der Oberflächenschicht (vgl. Kapitel 5.4.5) betrachtet werden, reduziert sich diese Stoffmenge zu $35 \cdot 10^{-6}$ mol. Für das Reduktionsexperiment mit einem Pulsabstand von 60 s werden während der ersten vier Pulse bereits $16 \cdot 10^{-6}$ mol Sauerstoff und somit 45 % der zuletzt genannten Menge an Sauerstoff vom Katalysator entfernt. Die Oberfläche des Katalysators ist bereits nach vier Pulsen signifikant reduziert. Wird hingegen die gesamte ausgebaute Sauerstoffmenge (vgl. Abbildung 5.33) betrachtet, so würden bei allen Pulsabständen deutlich mehr als 100 % des Oberflächensauerstoffs entfernt. Wird der gesamte Katalysator als Referenz herangezogen, werden je nach Pulsabstand zwischen 10 und 13 % ausgebaut. Da der Katalysator keinen strukturellen Veränderungen unterliegt (vgl. Kapitel 5.4.4), muss Sauerstoff aus tieferen Schichten an die Oberfläche des Katalysators transportiert und dieser für die Oxidation bereitgestellt werden.^[80] Dieser Transport von Sauerstoff ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen geschwindigkeitsbestimmend.

Im nächsten Abschnitt wird die Temperaturabhängigkeit dieses Transportes untersucht.

5.5.4. Einfluss der Temperatur

In Kapitel 5.4.3 konnte bereits gezeigt werden, dass unter reduzierenden Bedingungen mit steigender Temperatur die ausbaubare Menge an Sauerstoff zunimmt. Inwieweit sich diese Beobachtungen in den Pulsreduktionen bestätigen lassen ist Gegenstand dieses Abschnittes. Zunächst werden, wie bereits bei den Abstands- und Konzentrationsvariationen, die erhaltenen Umsatz- und Selektivitätsverläufe für die verschiedenen Pulsabstände bei Variation der Reaktortemperatur vorgestellt (Abbildung 5.34).

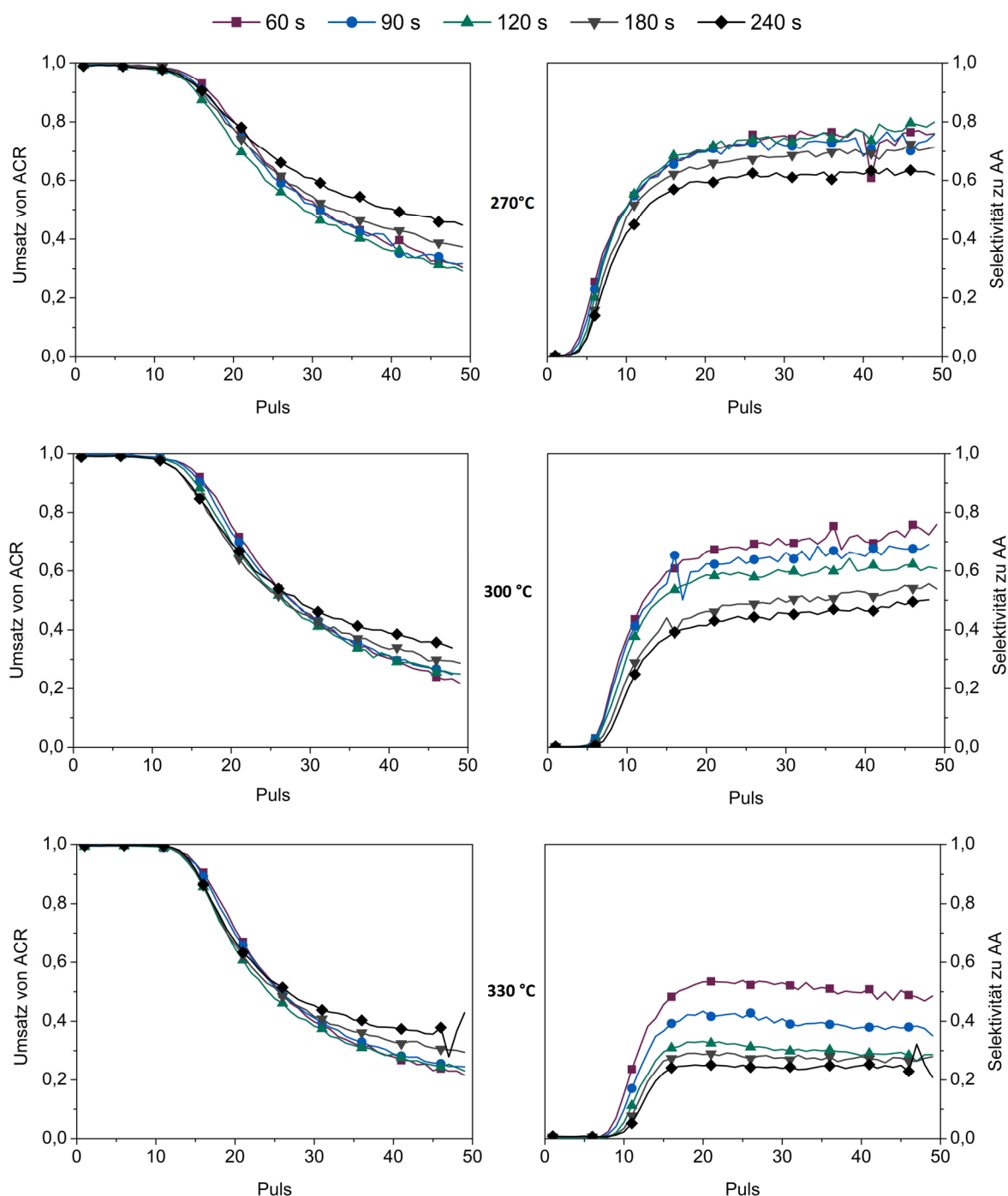


Abbildung 5.34: Vergleich der Umsätze und Selektivitäten bei CPR-Pulsreduktionen mit ACR bei 270, 300 und 330 °C an 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$. Die Abstände zwischen zwei Reduktionspulsen variieren zwischen 60 und 240 s. Die initiierte Stoffmenge an ACR pro Puls beträgt $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Die Verläufe der Umsatz- und Selektivitätskurven der Temperaturvariation zeigen qualitativ die gleichen Ergebnisse wie jene der Abstands- und Konzentrationsvariation. Mit steigendem

Pulsabstand wird bei allen Temperaturen mehr Aldehyd umgesetzt. Weiterhin ist festzustellen, dass mit steigender Temperatur die Anzahl der Pulse mit Vollumsatz steigt.

Für die Selektivitäten wird mit steigender Temperatur ein späterer und zudem flacher Anstieg beobachtet. Während bei 270 °C schon ab Puls drei ein Anstieg der Selektivität zu beobachten ist, ist dies bei 330 °C erst ab Puls acht der Fall. Die Acrylsäurefolgeoxidation ist somit bei 270 °C signifikant langsamer als bei 330 °C.

Aus den Verläufen der Selektivitätskurven kann weiterhin auf eine Zunahme des Sauerstofftransports mit steigender Temperatur gefolgert werden, da sich dieser unmittelbar auf den Reduktionsgrad und somit auf die Selektivität der Oxidation auswirkt. So werden bei niedrigerer Temperatur generell höhere Selektivitäten erreicht als bei höherer Temperatur. In Folge dessen ist der Einfluss des Pulsabstandes auf die Selektivitäten bei niedrigen Temperaturen geringer als bei hohen. So kann bei 270 °C erst bei Pulsabständen über 180 Sekunden eine Verschlechterung der Selektivität beobachtet werden. Bei 330 °C ist wiederum nur bei geringen Pulsabständen eine signifikante Verbesserung der Selektivität zu erkennen. Der Sauerstofftransport und somit die Reoxidation der Oberfläche verläuft demnach bei 270 °C deutlich langsamer als bei 330 °C.

Die Verläufe der Elementbilanzen der Konzentrationsvariationen verlaufen qualitativ wie in Kapitel 5.5.2 beschrieben. Allerdings wird mit steigender Temperatur eine Verschlechterung der Kohlenstoffbilanz beobachtet (vgl. Kapitel 9.8.5). Für die Sauerstoffbilanz gilt der umgekehrte Trend, mit steigender Temperatur nimmt die Elementbilanz zu. Dies bestätigt die beschriebene Zunahme des Sauerstofftransports und spiegelt sich in einer erhöhten Menge an ausgebautem Sauerstoff wider (Abbildung 5.35).

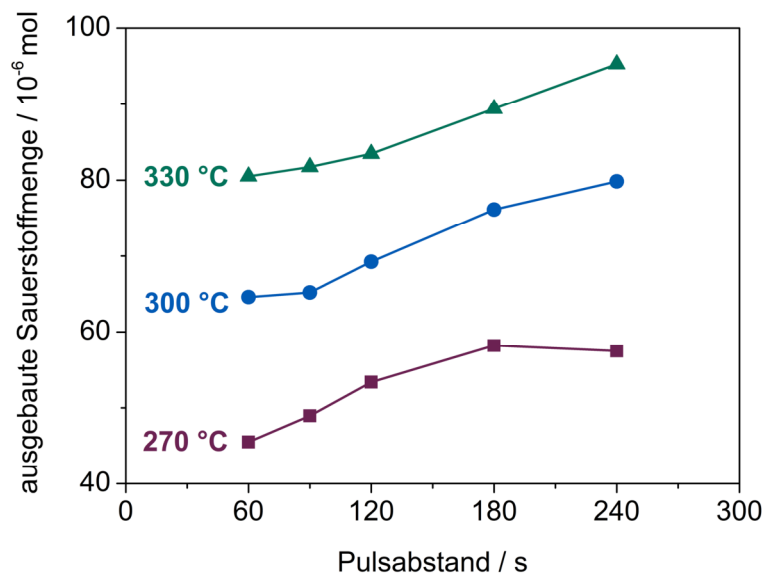


Abbildung 5.35: Vergleich der bei unterschiedlichen Temperaturen mit 50 Acroleinpulsen aus 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ausgebauten Sauerstoffmenge. ($\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1} \text{ (STP)}$)

Wie bereits in den Sprungreduktionen festgestellt, wird mit steigender Temperatur mehr Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut (vgl. Kapitel 5.4). Auch der unter Kapitel 5.5.2 beobachtete Trend eines zunehmenden Ausbaus mit steigendem Pulsabstand wird für alle Temperaturen beobachtet. Allerdings variiert der Verlauf der ausgebauten Sauerstoffmenge in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur. So zeigt die Kurve bei 270 °C schon bei niedrigen Pulsabständen einen steilen Verlauf, flacht jedoch mit zunehmendem Pulsabstand ab und stagniert schließlich. Demnach ist bei dieser Temperatur durch eine Erhöhung des Pulsabstandes kein weiterer Sauerstoffausbau möglich. Während bei den anderen Temperaturen mit zunehmendem Pulsabstand immer mehr Sauerstoff ausgebaut werden kann.

Eine mögliche Erklärung zeigt sich durch den Vergleich der ausgebauten Sauerstoffmengen mit dem in Kapitel 5.4.5 vorgestellten Modell zur Abschätzung des verfügbaren Katalysatorsauerstoffs bzw. Oberflächensauerstoffs (siehe Tabelle 5.7). So ermöglicht der Vergleich mit dem Oberflächensauerstoff eine Abschätzung über die Beteiligung des Katalysatorbulks.

Tabelle 5.7: Vergleich der mit 50 Acroleinpulsen aus 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ausgebauten Sauerstoffmenge bezogen auf die gesamt ausbaubare Menge Sauerstoff ($620 \cdot 10^{-6}$ mol) sowie jene der Oberfläche ($35 \cdot 10^{-6}$ mol).

Pulsabstand / s	ausgebaute Sauerstoffmenge / %					
	bezogen auf den gesamten Katalysator			bezogen auf die Oberfläche		
	270 °C	300 °C	330 °C	270 °C	300 °C	330 °C
60	7,3	10,4	12,9	130	185	230
90	7,9	10,5	13,1	140	187	234
120	8,6	11,1	13,5	152	198	239
180	9,4	12,3	14,4	167	218	256
240	9,3	12,9	15,3	165	230	273

Bezogen auf den gesamten Katalysator werden während der Pulsreduktionen zwischen sieben und 15 % des gesamten über Redoxprozesse ausbaubaren Sauerstoffs entfernt. Wie bereits in Kapitel 5.4.5 beschrieben transportiert der Katalysator demnach Sauerstoff von seinem Innern an die Oberfläche. Wie viele Schichten hierbei beteiligt sind kann über den Bezug der ausgebauten Sauerstoffmenge zu der einer Oberflächenschicht abgeschätzt werden (vgl. Kapitel 5.4.5). Nach diesem vereinfachten Modell werden bereits bei 270 °C mehr Sauerstoffe ausgebaut, als in einer Oberflächenschicht zur Verfügung stehen. Allerdings stagniert der Ausbau bei einer Sauerstoffstoffmenge von zwei theoretischen Schichten. Während bei 300 °C der Sauerstoff von drei und bei 330 °C noch mehr Schichten am Transport beteiligt sind. Mit steigender Temperatur kann der Katalysator demnach nicht nur mehr, sondern auch aus tieferen Schichten Sauerstoff an die Oberfläche transportieren. Da der Katalysator keinen strukturellen Veränderungen unterliegt (vgl. Kapitel 5.4.4) und der Ausbau von 100 % des über Redoxprozesse zugänglichen Sauerstoffs einer Oberflächenschicht unwahrscheinlich ist, werden in der Realität auch tiefere Schichten als Sauerstofflieferant zur Verfügung stehen. Dieses Modell verdeutlicht jedoch, dass mit steigender Temperatur auch Sauerstoff aus größerer Entfernung zur Oberfläche aktiviert und transportiert werden kann (vgl. Kapitel 5.4.5).

Die in der Diskussion der erhaltenen Ergebnisse, postulierten Aussagen über den Einfluss von Wasser sowie der Folgeoxidation von Acrylsäure auf die Ergebnisse der Pulsreduktionsexperimente werden in den nachfolgenden Kapiteln weiter untersucht.

5.5.5. Einfluss von Wasser

Der positive Effekt von Wasser auf die Selektivoxidation von Acrolein ist literaturbekannt (vgl. Kapitel 2.3.2). In diesem Kapitel soll untersucht werden, inwieweit sich die zusätzliche Dosierung von Wasserdampf zum Feed auf das Resultat der Pulsreduktionen mit Acrolein auswirkt. Hierzu sind in der nachfolgenden Grafik die Umsatz- und Selektivitätskurven für ein Reduktionsexperiment mit und ohne Wasserzusatz aufgetragen (Abbildung 5.36).

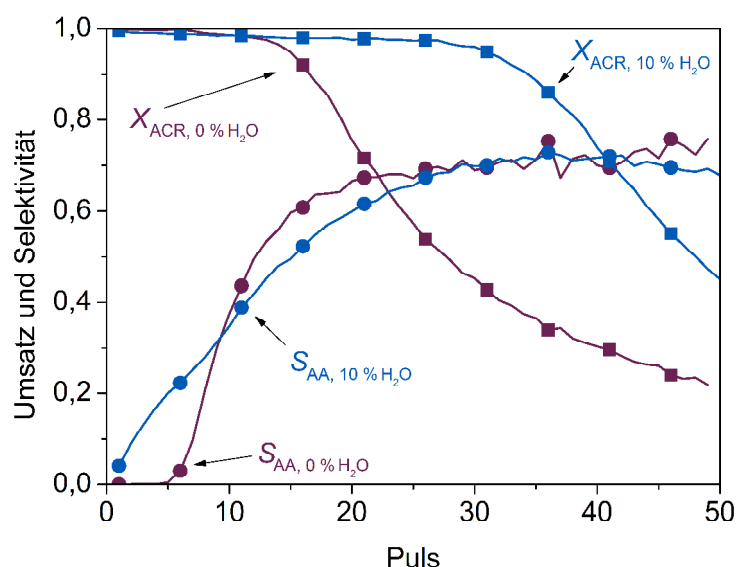


Abbildung 5.36: Vergleich der Umsätze und Selektivitäten ermittelt aus ACR-CPR-Pulsreduktionen mit und ohne Wasserdampf in der Gasphase an 100 mg $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$. Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP). Die initiierte Stoffmenge an ACR pro Puls beträgt $1,15 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$ (ohne) bzw. $1,02 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$ (mit Wasserdampf). Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht.

Der Zusatz von Wasserdampf zur Gasphase hat sowohl auf den Verlauf des Umsatzes als auch der Selektivitäten einen Einfluss. Ohne Wasserdampf in der Gasphase kann bis Puls zehn annähernd Vollumsatz beobachtet werden. Durch die Zugabe von Wasserdampf erhöht sich die Anzahl der Pulse mit Vollumsatz signifikant. Selbst bei Puls 26 beträgt der Umsatz noch mehr als 97 %. Weiterhin steigt der Umsatz, welcher bei Puls 50 noch ermittelt werden kann von 21 auf 45 % an. Die pro Puls eingetragene Menge an Acrolein ist bei den Experimenten mit Wasser um 10 % geringer, wodurch ein längerer Vollumsatz zu erwarten wäre, allerdings erklärt dies nicht die beobachtete Erhöhung. Der geringe Unterschied in der dosierten Acroleinstoffmenge resultiert aus der Verwendung unterschiedlicher Massendurchflussregler

für den inerten Anteil des Feeds bei den Experimenten (vgl. Kapitel 9.5) und ist somit apparativ bedingt.

Durch die Anwesenheit von Wasser wird bereits im ersten aufgegebenen Puls Acrylsäure detektiert. Die Selektivitätskurve beginnt somit von dem ersten Puls an zu steigen. Ohne zusätzliches Wasser kann Acrylsäure erst ab Puls sechs beobachtet werden (vgl. Kapitel 5.5.1). Somit verläuft die Oxidation von Acrolein mit Wasserzusatz von Beginn an selektiver. Allerdings wird hierdurch weniger Sauerstoff von der Katalysatoroberfläche entfernt, weshalb der für die Selektivoxidation benötigte Reduktionsgrad später erreicht wird. Die maximal erreichbare Selektivität wird durch den Zusatz von Wasserdampf allerdings nicht gesteigert. Ab Puls 25 sind die erreichten Selektivitäten annähernd gleich.

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, wird der positive Effekt von Wasser in der Literatur auf verschiedene Effekte zurückgeführt. Zum einen könnte eine erleichterte Desorption^[83, 88] der Acrylsäure zu einer kürzeren Verweilzeit der Säure auf dem Katalysator führen und damit einhergehend die Wahrscheinlichkeit für eine Folgeoxidation verringern. Zum anderen erhöht Wasser die Anzahl der Hydroxylgruppen^[81, 88] auf der Katalysatoroberfläche, welche im Falle der Acroleinoxidation als Adsorptionszentren des Aldehyds betrachtet werden.

Ungeachtet der Wirkungsweise werden dem Katalysator durch die zu Beginn selektiver verlaufende Oxidation weniger Sauerstoffe entzogen. Diese stehen, in Anwesenheit von Wasser, im weiteren Verlauf des Experiments für die Umsetzung weiterer Acroleinpulse zur Verfügung. Was sich in einem verlängerten Vollumsatz widerspiegelt.

Ein weiterer positiver Effekt von Wasser kann bei der Betrachtung der Elementbilanzen beobachtet werden (Abbildung 5.37).

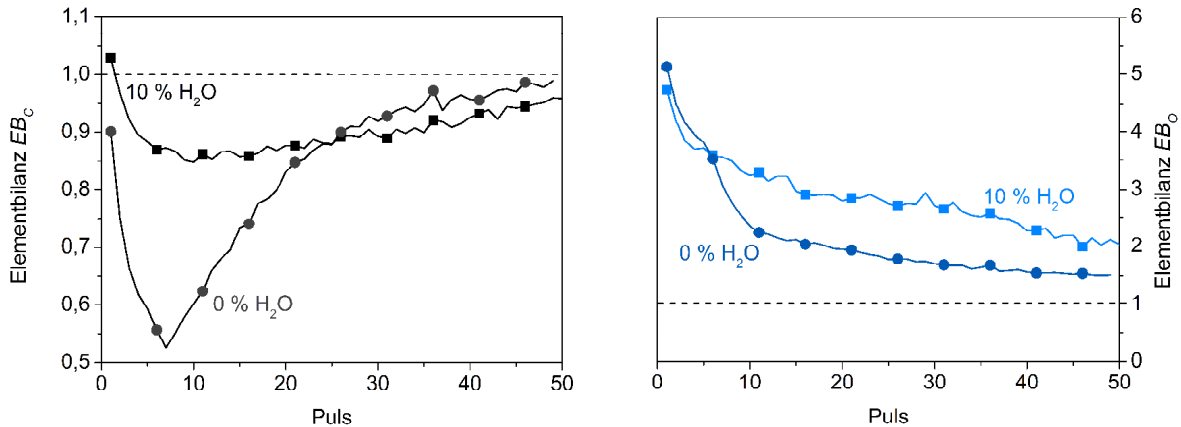


Abbildung 5.37: Elementbilanzen für Kohlenstoff und Sauerstoff der Experimente bei 300 °C und einem Pulsabstand von 60 s. Gesamtvolumenstrom 20 mL min⁻¹ (STP). Die initiierte Stoffmenge an ACR pro Puls beträgt $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol (ohne) bzw. $1,02 \cdot 10^{-6}$ mol (mit Wasserdampf, Vierecke). (Einwaage: 100 mg Mo₈V₂W_{0,5}O_x) Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht.

Zusätzliches Wasser in der Gasphase reduziert signifikant (vgl. Kapitel 2.3.2) die Bildung von Coke. Speziell zu Beginn des Experiments, wenn die Katalysatoroberfläche hochoxydiert vorliegt, werden weniger Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden.

Die Sauerstoffbilanz verläuft für die Experimente mit Wasser fast von Beginn an über jener ohne, obwohl die Oxidation mit Wasser selektiver verläuft. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass 10 % H₂O zudosiert werden. Geringe Schwankungen des dosierten Wassers im Verlauf des kontinuierlich geförderten Feed verfälschen die Sauerstoff- und Wasserstoffbilanz. Diese beiden sind für die Experimente mit Wasserzusatz demnach nicht aussagekräftig. Die Kohlenstoffbilanz ist jedoch, bedingt durch die Tatsache, dass Wasser nicht kohlenstoffhaltig ist, unbeeinflusst von diesen Schwankungen.

Die Variation der Pulsabstände in den Experimenten mit Wasser bestätigt die Reoxidation der Katalysatoroberfläche durch katalysatoreigenen Sauerstoff. Die ermittelten Umsatz- und Selektivitätskurven sind in Abbildung 5.38 dargestellt.

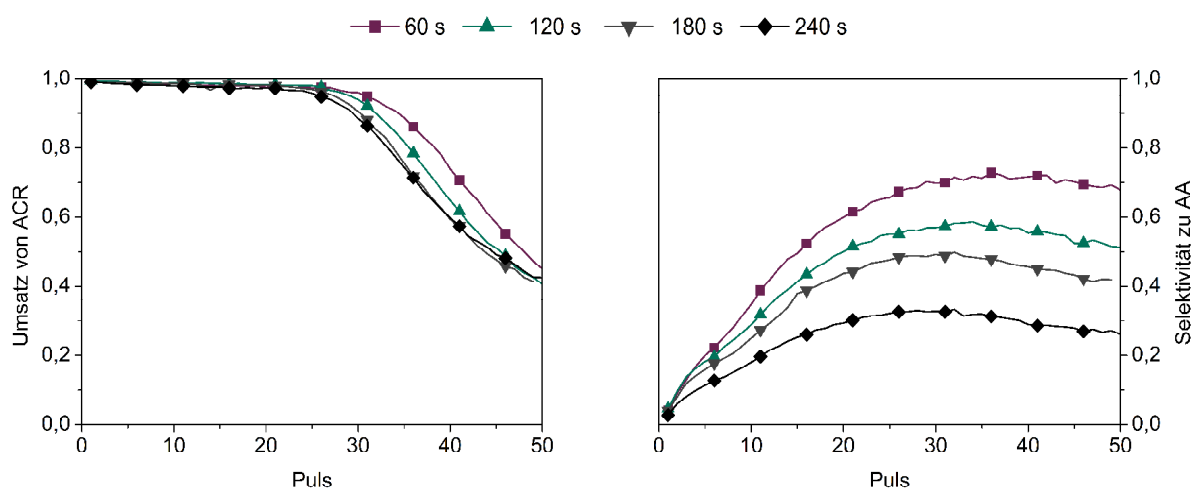


Abbildung 5.38: Vergleich der Umsatz- und Selektivitätskurven von Pulsreduktionen mit Acrolein bei verschiedenen Pulsabständen. Die initiierte Stoffmenge an ACR pro Puls beträgt $1,02 \cdot 10^{-6}$ mol. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht. 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$, $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP),

Mit steigendem Pulsabstand nimmt die Selektivität ab. Die Reoxidation der Oberfläche und der damit einhergehende geringere Reduktionsgrad sind auch in den Experimenten mit Wasser für die Selektivitätsabnahme verantwortlich. Der Effekt ist in den Experimenten mit Wasser allerdings deutlicher zu erkennen als in jenen ohne. Durch die permanente Adsorption und Desorption von Wasser an der Oberfläche des Katalysators ist ein Austausch der Sauerstoffe zwischen Wasser und Katalysator möglich. Dies konnte anhand von Wasser-SSITKA Experimenten bereits bewiesen werden.^[7, 78, 81] Dieser Sauerstofftausch bringt eine zusätzliche Dynamik in die Oberfläche des Katalysators, wodurch der Transport von Sauerstoff, zumindest jenem auf der Oberfläche, zu den aktiven Zentren hin erleichtert sein könnte.

5.5.6. Reduktionspulse mit Acrylsäure

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Frage der Acrylsäure-Folgeoxidation am Modellkatalysator. Hierzu konnten in der vorliegenden Arbeit je nach den herrschenden Reaktionsbedingungen unterschiedliche Beobachtungen gemacht werden.

Aus stationären Experimenten, wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, ist bekannt, dass Acrylsäure bis 330 °C nicht folgeoxidiert. Hiermit konnte auch die annähernd umsatzunabhängige Selektivität bis zu Temperaturen über 300 °C in den Experimenten mit Acrolein (vgl. Kapitel 5.3.3) erklärt werden. Dass neben Acrylsäure auch Essigsäure sowie die Totaloxidaionsprodukte detektiert werden, wird mit ablaufenden Parallelreaktionen während der Umsetzung von Acrolein erklärt (vgl. Abbildung 5.13).

Da in den Reduktionsexperimenten (Kapitel 5.4 und 5.5.2 - 5.5.4) allerdings erst nach einer vermehrten Bildung von Totaloxidaionsprodukten auch Acrylsäure detektiert werden kann, wird dies mit der Folgeoxidation von am Katalysator gebildeter Acrylsäure erklärt. Begründet wird diese Folgeoxidation damit, dass die Katalysatoroberfläche zu Beginn der Reduktionsexperimente in einem hochoxidierten Zustand ist. In diesem können laut Literatur^[82] unterschiedliche Aktivzentren auf der Oberfläche ausgebildet sein, von welchen eines für die Oxidation der Acrylsäure verantwortlich ist. Da die Reoxidation dieses Aktivzentrums erst oberhalb von 340 °C stattfindet, wird in stationären Experimenten unterhalb dieser Temperatur keine Umsetzung der gebildeten Säure beobachtet.

Ob die Acrylsäure-Folgeoxidation am hochoxidierten Modellkatalysator tatsächlich stattfindet, soll mit Pulsreduktionen abschließend geklärt werden. Hierzu sind die pro Puls integrierten Stoffmengen der einzelnen Komponenten für ein solches Experiment in Abbildung 5.39 aufgetragen.

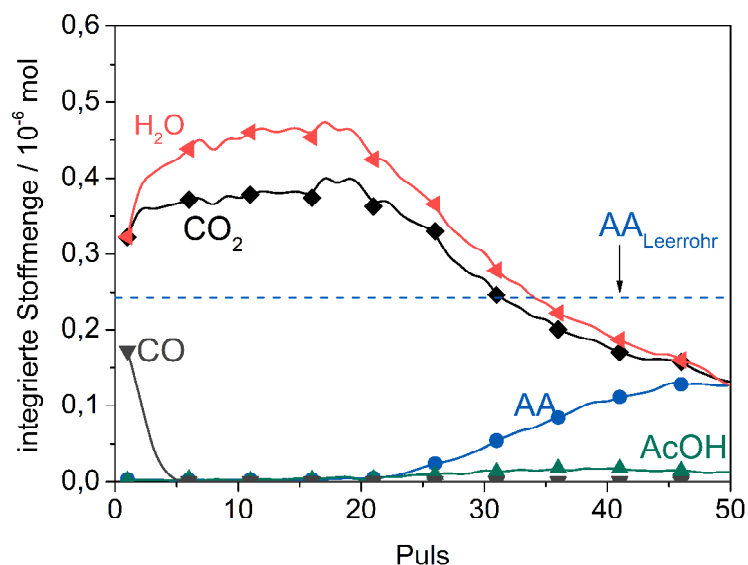


Abbildung 5.39: Verläufe der integrierten Stoffmengen eines CPR-Pulsexperiments mit Acrylsäure bei 300 °C, an 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ und einem Pulsabstand von 60 s. Eingetragene AA-Stoffmenge pro Puls $0,24 \cdot 10^{-6}$ mol, Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP).

Das Experiment bestätigt die zuvor aufgestellte Annahme. Acrylsäure wird am hochoxidierten Katalysator folgeoxydiert. Erst bei fortschreitender Pulsanzahl und damit stärker reduzierter Oberfläche wird die Säure nicht mehr vollständig umgesetzt. Selbst nach 50 Reduktionspulsen stimmt die detektierte Stoffmenge nicht mit der eingetragenen überein.

Ob der Katalysator die Aktivzentren der Folgeoxydation reoxidieren kann, wird mit Abstandsvariationen untersucht. Die erhaltenen Umsatzkurven hierzu sind in Abbildung 5.40 wiedergegeben. Die Verläufe der übrigen Experimente sind im Anhang dieser Arbeit hinterlegt (Kapitel 9.8.5).

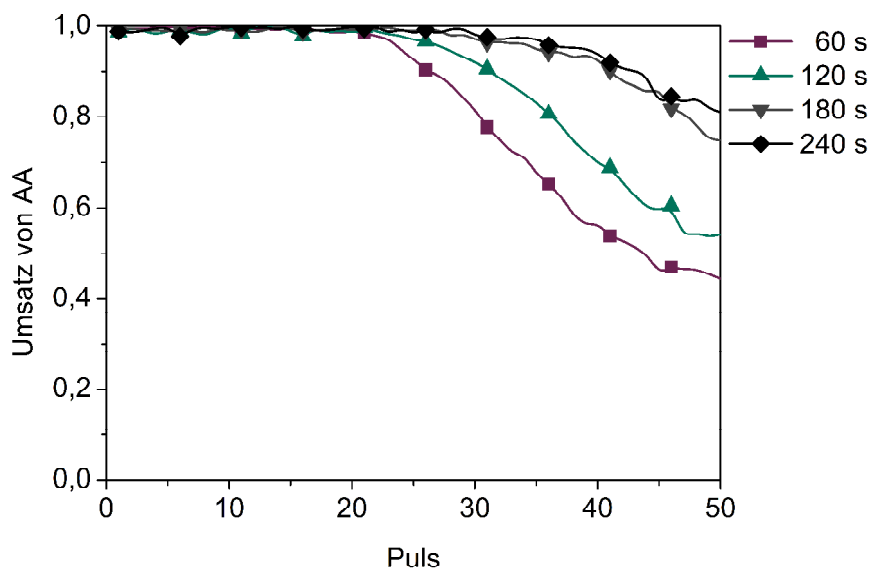


Abbildung 5.40: Vergleich der Umsätze von AA an 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ermittelt bei CPR-Pulsexperimenten mit verschiedenen Pulsabständen bei 300 °C. Eingetragene AA-Stoffmenge pro Puls $0,24 \cdot 10^{-6}$ mol. $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP)

Mit steigendem Pulsabstand wird mehr Acrylsäure umgesetzt. Der lange Vollumsatz, im Vergleich zu den Reduktionen mit Acrolein, sowie der selbst bei Puls 50 noch erreichte Umsatz von mehr als 40 % sind auf die geringen Mengen an Acrylsäure zurückzuführen. Die eingetragene Stoffmenge pro Puls an AA ($0,24 \cdot 10^{-6}$ mol) entspricht nur etwa 20 % jener von ACR bei den Referenzexperimenten ($1,15 \cdot 10^{-6}$ mol). Unter Berücksichtigung dieser Tatsache deckt sich die Anzahl der Pulse mit Vollumsatz der Experimente mit Acrylsäure mit jenen von Acrolein bzw. der dort gebildeten Acrylsäure. Diese sind bei den Reduktionsexperimenten mit Acrolein fünf bzw. bei denen mit Acrylsäure zwischen 20 und 25 Pulsen. Mit weiter steigender Pulsanzahl wird bei allen Reduktionsexperimenten weniger Acrylsäure umgesetzt. Wodurch diese bei den Experimenten mit Acrolein zunächst detektiert werden kann bzw. bei den Reduktionen mit Acrylsäure in einem Rückgang des Umsatzes resultiert. Da mit zunehmendem Pulsabstand, bei allen Experimenten (vgl. Kapitel 5.5.2 - 5.5.4) die Umsätze der Acrylsäure steigen bzw. weniger Acrylsäure detektiert wird, kann der Katalysator demnach auch bei 300 °C die Aktivzentren der Folgeoxidation reoxidieren. Allerdings ist die Reoxidation dieses Aktivzentrums deutlich langsamer als die des selektiven.

Für den weiteren Vergleich der Pulsreduktionen von Acrolein und Acrylsäure ist in Abbildung 5.41 die ausgebaute Sauerstoffmenge bei unterschiedlichen Pulsabständen aufgetragen.

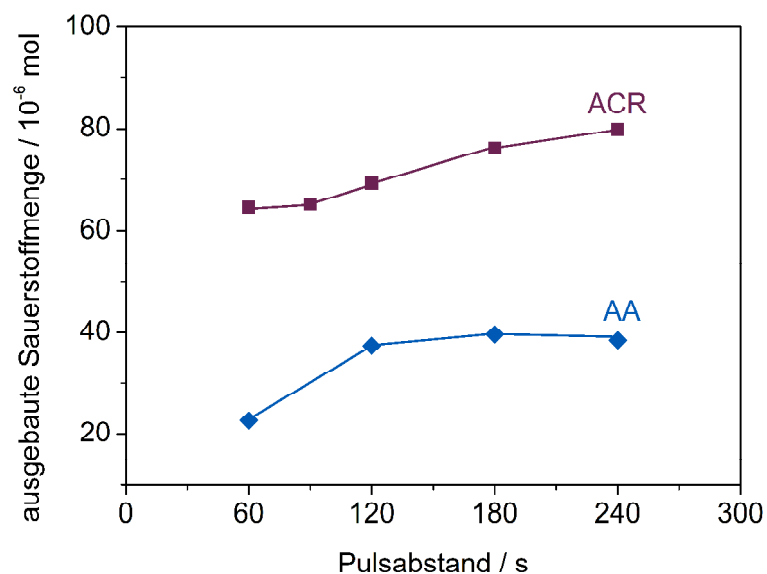


Abbildung 5.41: Vergleich der bei 300 °C aus 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ausgebauten Sauerstoffmenge in Abhängigkeit des Pulsabstandes und Reduktionsmittels. Pro Puls eingetragene AA-Stoffmenge: $0,24 \cdot 10^{-6}$ mol bzw. ACR-Stoffmenge: $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol. $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP)

Für beide Reduktionsmittel kann zunächst mit steigendem Pulsabstand ein erhöhter Sauerstoffausbau festgestellt werden. Im Falle von Acrylsäure stagniert der Ausbau jedoch ab einem Abstand von 120 s bei einem Wert von $39 \cdot 10^{-6}$ mol. Bezogen auf das in Kapitel 5.4.5 vorgestellte Modell entspricht dies jener Menge an Sauerstoff, die aus einer theoretischen Oberflächenschicht ausgebaut werden kann.

Demnach kann das Aktivzentrum der Folgeoxidation zwar durch Katalysatorsauerstoff reoxidiert werden, möglicherweise jedoch nur durch jenen an der Oberfläche des Katalysators.

5.5.7. Isotherme Reoxidation

Aus den zuvor vorgestellten Experimenten ist hervorgegangen, dass eine signifikante Menge kohlenstoffhaltiger Komponenten auf dem Katalysator verbleibt. Die Bildung dieser Deposite bzw. Coke-Spezies nimmt hierbei mit steigendem Pulsabstand sowie zunehmender Stoffmenge des pro Puls aufgegebenen Reduktionsmittels zu. Um zu untersuchen, ob es sich hierbei um reversibel oder irreversibel gebildete Ablagerungen handelt, wurde nach jedem Experiment eine Reoxidation bei 400 °C durchgeführt (siehe Kapitel 4.3.6).

Die erhaltenen Stoffmengenströme einer solchen Reoxidation sind beispielhaft in der nachfolgenden Grafik abgebildet.

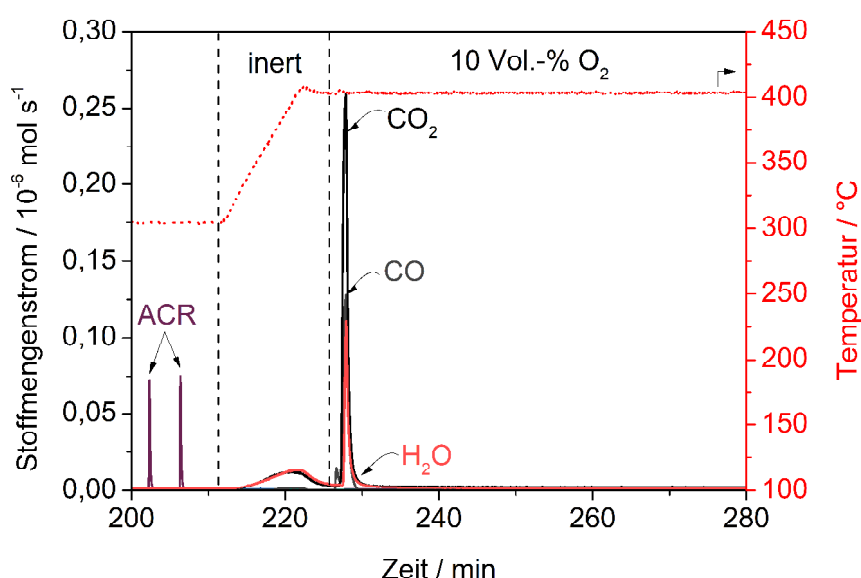


Abbildung 5.42: Verlauf der erhaltenen Stoffmengenströme einer sich an die CPR-Pulsreduktionen mit Acrolein anschließenden isothermen Reoxidation bei 400 °C. Gezeigt ist die Reoxidation des CPR-Pulsexperiments mit einem Pulsabstand von 240 s bei 300 °C und einer ACR-Stoffmenge von $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol pro Puls. Nach den Reduktionspulsen schließt sich eine lineare Aufheizphase (10 K min^{-1}) unter Inertgas an. Nach Erreichen der Zieltemperatur wird auf 10 Vol.-% Sauerstoff umgeschaltet. Der Volumenstrom, unabhängig von der Zusammensetzung, ist während des gesamten Experiments konstant $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP). (Einwaage: 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$)

Nach den letzten Reduktionspulsen folgt eine lineare Aufheizphase unter Inertgas. Während dieser werden bereits erste Deposite in Form von Totaloxidationsprodukten, größtenteils Kohlenstoffdioxid und Wasser, von der Katalysatoroberfläche oxidativ entfernt. Durch die höhere Temperatur werden demnach zusätzliche Sauerstoffe vom Katalysator entfernt

(vgl. Kapitel 5.5.4). Mit Erreichen der Zieltemperatur erfährt auch die Bildung der Totaloxidationsprodukte ihr Maximum. Nach weiteren fünf Minuten hat die Temperatur einen isothermen Verlauf und die eigentliche Reoxidation mit Sauerstoff beginnt (vgl. Kapitel 4.3.6). Mit dem Auftreffen von Gasphasensauerstoff ist zunächst ein Anstieg der Temperatur der Katalysatorschüttung zu erkennen. Zeitverzögert um die Verweilzeit im Rohrleitungssystem werden dann die Totaloxidationsprodukte detektiert, wobei Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid im Verhältnis 2:1 gebildet werden. Der oxidative Abbrand der Deposite ist, unter den gewählten Bedingungen, innerhalb von drei Minuten vollständig. Die Summe der detektierten, kohlenstoffhaltigen Komponenten der Aufheizphase und der eigentlichen Reoxidation sind in Abbildung 5.43 für die CPR-Pulsexperimente bei unterschiedlichen Pulsabständen gezeigt.

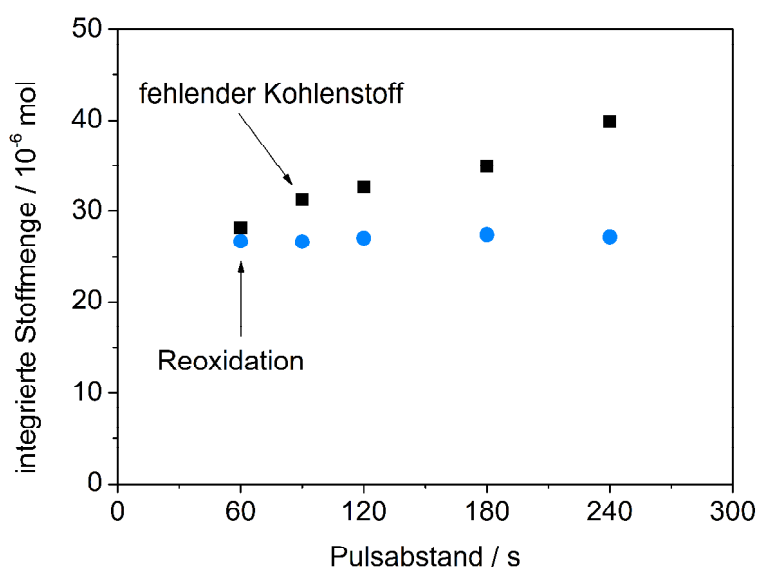


Abbildung 5.43: In Bezug auf die Bilanz integrierte Stoffmenge fehlender Kohlenstoffe der Acrolein-Pulsreduktionen bei 300 °C ($1,15 \cdot 10^{-6}$ mol ACR pro Puls) im Vergleich zu der detektierten Menge kohlenstoffhaltiger Komponenten während der sich anschließenden Reoxidation bei 400 °C. Einwaage: 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$; $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP)

Wie zu erkennen, ist die Stoffmenge kohlenstoffhaltiger Komponenten, welche bei 400 °C oxidativ vom Katalysator entfernt werden, unabhängig von der Historie des Katalysators. Somit nimmt das Verhältnis von irreversiblen zu reversiblen Depositen, die sich während der Reduktionsexperimente auf der Katalysatoroberfläche ausbilden, mit steigendem Pulsabstand zu. Die Acroleinoxidation verläuft demnach bei kleinen Pulsabständen bzw. einem höher

reduzierten Katalysator nicht nur im Hinblick auf die Selektivität zur Bildung von Acrylsäure selektiver, es werden auch weniger irreversible Depoite gebildet. Allerdings hängt die Bildung dieser irreversiblen Depoite auch von der aufgegebenen Stoffmenge des Reduktionsmittels ab. Wie in Kapitel 5.5.3 (Abbildung 5.32) gezeigt, nimmt die Menge des fehlenden Kohlenstoffs mit zunehmender Stoffmenge an Reduktionsmittel zu. Hierbei ist die Menge der oxidativ entfernbaren Depoite unabhängig von der aufgegeben Stoffmenge des Reduktionsmittels (Abbildung 5.44).

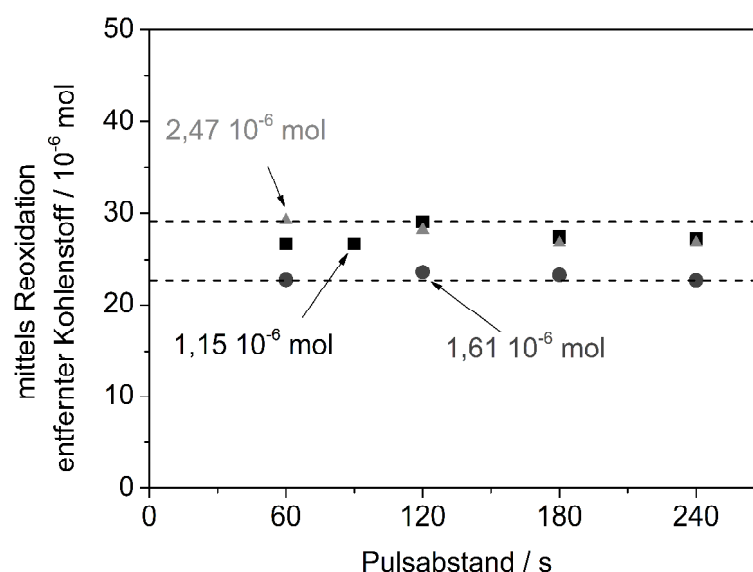


Abbildung 5.44: Vergleich der über isotherme Reoxidationen bei 400 °C oxidativ entfernbaren Stoffmenge kohlenstoffhaltiger Komponenten im Anschluss an CPR-Pulsreduktionen mit Acrolein, verschiedener Pulsabstände sowie aufgebener Acroleinstoffmenge pro Puls. (Quadrate: $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol, Kreise: $1,61 \cdot 10^{-6}$ mol und Dreiecke: $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol Acrolein) Die Reduktionen erfolgten an 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 300 °C und einem Gesamtvolumenstrom von $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP). Die unterbrochenen horizontalen Linien symbolisieren den Stoffmengenbereich zwischen 23 und $29 \cdot 10^{-6}$ mol.

Für alle Reoxidationen konnten zwischen 23 und $29 \cdot 10^{-6}$ mol vom Katalysator entfernt werden, während die fehlende Stoffmenge bis zu $66 \cdot 10^{-6}$ mol betragen hat (vgl. Kapitel 5.5.3, Abbildung 5.32). Demnach fördert eine zunehmende Stoffmenge an Aldehyd in der Gasphase über dem Katalysator die Bildung irreversibler Depoite.

5.5.8. Abschätzung der Sauerstoff-Diffusionsraten

In der Literatur wird der Transport bzw. die Beweglichkeit von Gittersauerstoff in oxidischen Materialien mit einem Diffusionsansatz beschrieben (vgl. Kapitel 2.4). Die Triebkraft der Diffusion ist ein Konzentrationsgradient. Übertragen auf die Sauerstoffbeweglichkeit wird der Konzentrationsgradient durch die Sauerstoffleerstellen im Verhältnis zu den besetzten Gitterplätzen beschrieben, was wiederum dem Reduktionsgrad des Katalysators entspricht.

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten CPR-Pulsreduktionen konnte aufgezeigt werden, dass der Sauerstofftransport zu den aktiven Zentren, unter den gewählten Bedingungen, geschwindigkeitsbestimmend ist. Demzufolge sind sowohl der Umsatz als auch die Selektivität der Oxidation eine Funktion des Reduktionsgrades bzw. der Oberflächensauerstoffdichte.

Eine direkte Bestimmung kinetischer Daten auf Basis der durchgeführten Experimente ist allerdings nicht möglich, da beispielweise Größen wie die initial vorhandene Sauerstoffmenge auf der Katalysatoroberfläche nicht zugänglich sind. Die Oxidation verläuft speziell während der ersten Pulse unselektiv und unter Ausbildung von Coke-Spezies. Mit steigender Temperatur sind zusätzliche unselektive Reaktionspfade zugänglich. Daher können in der Literatur^[7, 66, 78, 79] übliche Annahmen, wie die Vernachlässigung der Folgeoxidation, nicht getroffen werden.

Da jedoch mit fortschreitender Pulsanzahl sowohl der Umsatz als auch die Selektivität einen nahezu konstanten Wert erreichen, können so aus den pro Puls ausgebauten Sauerstoffmengen und den Pulsabständen Sauerstoff-Diffusionsraten ermittelt werden. Hierzu wird allerdings angenommen, dass der an die Oberfläche transportierte Sauerstoff mit dem darauf folgenden Reduktionspuls vollständig ausgebaut wird. Der Verlauf dieser so ermittelten Raten ist in Abbildung 5.45 für die jeweils letzten zehn Pulse der Pulsabstandsvariation (Kapitel 5.5.2) sowie der Temperaturvariation (Kapitel 5.5.4) gezeigt.

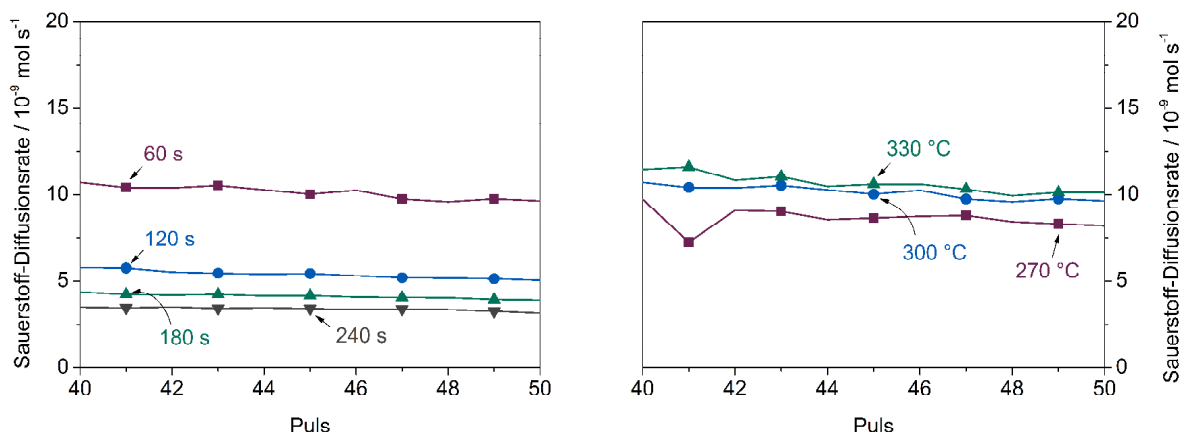


Abbildung 5.45: Verlauf der Sauerstoff-Diffusionsraten der jeweils letzten zehn Pulse. Ermittelt aus den durchgeführten CPR-Pulssexperimenten mit ACR bei verschiedenen Pulsabständen (links) bzw. bei einem Pulsabstand von 60 s und verschiedenen Temperaturen (rechts). Aufgegebene Stoffmenge an Acrolein pro Puls: $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol; Einwaage: 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$; $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP).

Die Sauerstoff-Diffusionsrate nimmt demnach mit steigendem Pulsabstand ab. Da der Katalysator bei größerem Pulsabstand mehr Zeit hat, Sauerstoff von seinem Inneren an die Oberfläche zu transportieren, ist somit die Differenz der Reduktionsgrade von Bulk und Oberfläche bei zunehmendem Pulsabstand geringer. Daher sinkt mit steigendem Pulsabstand die Sauerstoff-Diffusionsrate, da die Triebkraft für die Diffusion bei großen Pulsabständen mit fortschreitender Zeit kleiner wird. Weiterhin nimmt die Diffusionsrate bei steigender Temperatur zu. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus Kapitel 5.5.4. In diesem Zusammenhang wurde weiterhin gezeigt, dass die ausgebaute Sauerstoffmenge bei 300 °C und einem Pulsabstand von 240 s identisch mit jener bei 330 °C und einem Abstand von 60 s ist. Weiterhin ähneln sich auch die ermittelten Raten für die Sauerstoffdiffusion während der jeweils letzten zehn Pulse (Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Vergleich der innerhalb von 50 Reduktionspulsen mit Acrolein aus 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ausgebauten Sauerstoffmenge für zwei CPR-Pulsreduktionen bei unterschiedlicher Temperatur und Pulsabstand. ($1,15 \cdot 10^{-6}$ mol ACR pro Puls; $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Experiment	integral ausgebaute Sauerstoffmenge / 10^{-6} mol
300 °C, 240 s	79,8
330 °C, 60 s	80,0

Mit diesen Wertepaaren kann eine Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion erfolgen. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion wird über einen Arrhenius-Ansatz beschrieben (Gleichung 5.1):

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad \text{Gleichung 5.1}$$

Da bei 300 °C in der vierfachen Zeit genauso viele Sauerstoffe ausgebaut wurden wie bei 330 °C folgt damit:

$$4 \cdot D_{300\text{ °C}} = D_{330\text{ °C}} \quad \text{Gleichung 5.2}$$

Unter der Annahme, dass D_0 identisch ist, kann durch Umformen der beiden Gleichungen eine Aktivierungsenergie für den Sauerstoffausbau bzw. die Sauerstoffdiffusion von $E_A = 133 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt werden.

Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass sich dieser Wert für eine reine Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit ergeben würde. Da jedoch auch die Konzentrations- bzw. Reduktionsgradunterschiede, welche mit steigender Temperatur geringer werden, einen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit haben, ist der ermittelte Wert als nach oben hin abgeschätzt zu sehen. Unter Berücksichtigung dieser Annahme, deckt sich der ermittelte Wert mit jenen in der Literatur angegebenen für Mo/V/W-Mischoxide, die zwischen 90 und 128 kJ mol⁻¹ liegen.^[66, 79, 132]

Als Ergebnis ist festzustellen, dass mit den durchgeführten Pulsreduktionen bei verschiedenen Pulsabständen und Temperaturen eine Abschätzung kinetischer Parameter wie etwa der Diffusionsrate oder der Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion im Festkörper möglich ist.

5.5.9. Zusammenfassung der CPR-Pulsexperimente am System ACR-MOX

Mit den durchgeführten CPR-Pulsexperimenten mit Acrolein konnte der Einfluss des Oberflächenreduktionsgrades sowie die Dynamik des Transports von katalysatoreigenem Sauerstoff aufgezeigt werden.

Die während eines solchen Reduktionsexperiments durchlaufenden Katalysatorzustände sind in Abbildung 5.46 vereinfacht dargestellt.

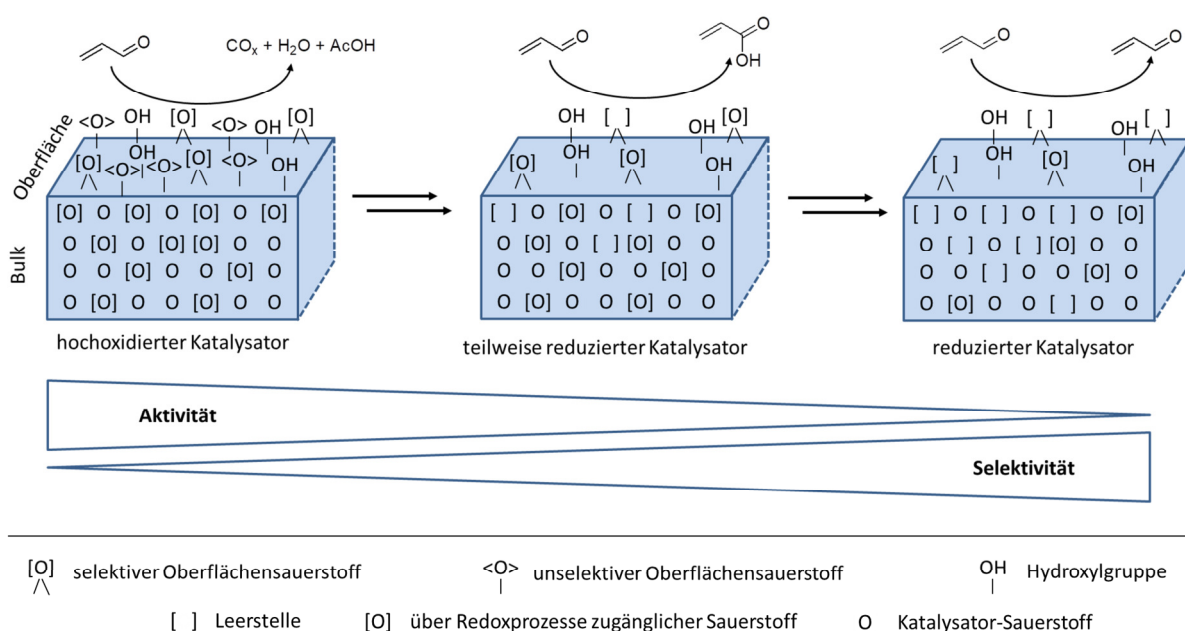


Abbildung 5.46: Schema der durchlaufenen Katalysatorzustände während eines Pulsreduktionsexperiments. Die Aktivität und die Selektivität des Katalysators verlaufen hierbei gegenläufig.

Zu Beginn der Experimente liegt der Katalysator in seiner hochoxidierten Form vor und verfügt über verschiedene Arten an Oberflächensauerstoff bzw. über verschiedene Arten von Aktivzentren. In diesem Zustand werden vornehmlich Totaloxidaionsprodukte gebildet. Erst mit fortschreitender Reduktion verläuft die Oxidation von Acrolein selektiver. Die Acrylsäurebildung erreicht ihr Maximum an einem teilweise reduzierten Katalysator, der über ausreichend oberflächennahe Sauerstoffe verfügt, um die Aktivzentren schnell zu reoxidieren. Mit fortschreitenden Reduktionspulsen wird der Katalysator weiter reduziert. In Folge dessen geht der Umsatz an Acrolein zurück, da der Sauerstofftransport vom Bulk an die Katalysatoroberfläche unter den gewählten Bedingungen geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Reoxidation der Katalysatoroberfläche erfolgt bei den durchgeführten Experimenten ausschließlich mit katalysatoreigenem Sauerstoff (Abbildung 5.47).

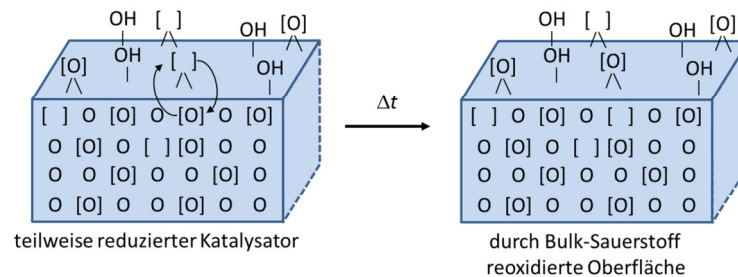


Abbildung 5.47: Schema der Reoxidation der Katalysatoroberfläche durch katalysatoreigenen Sauerstoff. Die Pfeile zwischen der Oberflächensauerstoff-Leerstelle und dem Katalysatorsauerstoff symbolisieren den Wechsel der beiden Spezies.

Die ausgebauten Mengen an Sauerstoff können entweder durch eine Erhöhung des Pulsabstandes (Kapitel 5.5.2) oder durch eine Temperaturerhöhung (Kapitel 5.5.4) gesteigert werden.

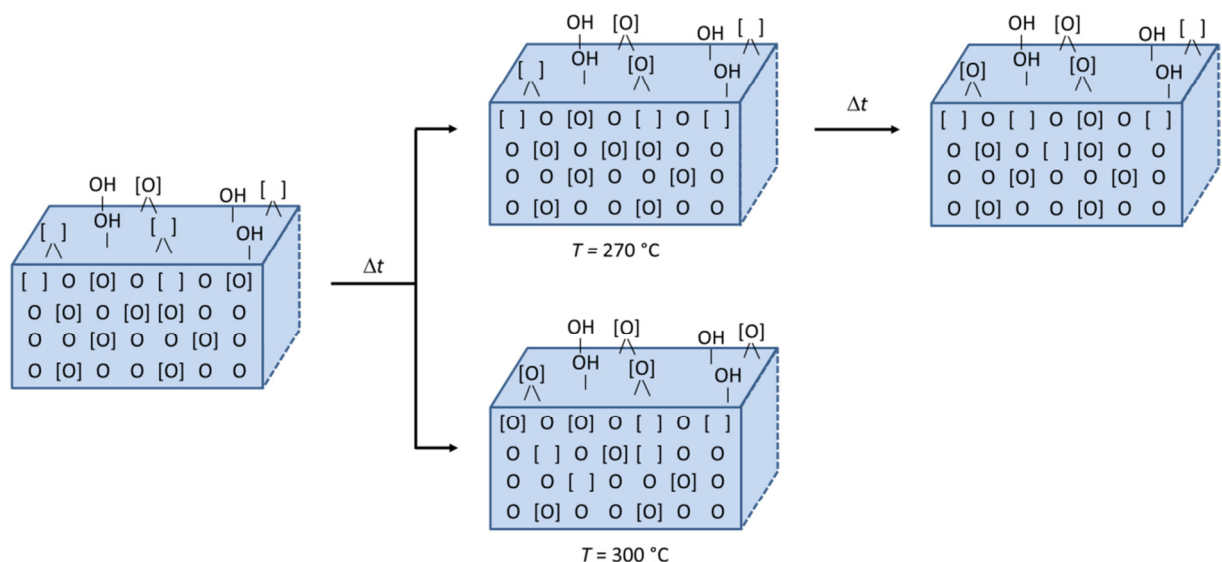


Abbildung 5.48: Schematische Darstellung des Sauerstofftransports in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der Zeit zwischen zwei Reduktionspulsen.

Durch Reduktionspulse mit Wasserdampfzusatz (Kapitel 5.5.5) konnte der positive Effekt von Wasser auf die Selektivoxidation bestätigt werden. Hierbei wurde für signifikant mehr Reduktionspulse Vollumsatz erreicht. Eine mögliche Begründung für diese Beobachtung liegt im schnellen Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht von Wasser (siehe Abbildung 5.49).

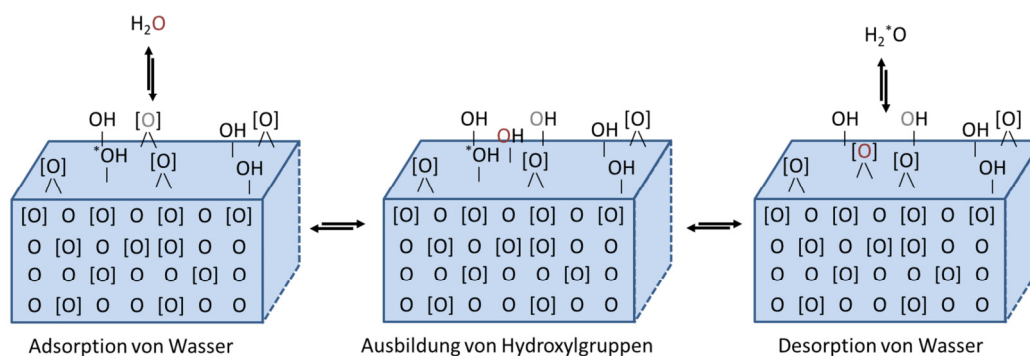


Abbildung 5.49: Darstellung der Dynamik des Sauerstoff-Transports auf der Katalysatoroberfläche durch das Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht von Wasser. Alle gezeigten Sauerstoffe sind äquivalent zueinander zu sehen, die farbliche Diskriminierung dient lediglich einer besseren Visualisierung.

Durch diese sehr schnellen Sorptionsprozesse gelangt eine zusätzliche Dynamik in die Oberflächen-Sauerstoffatome, da die metallverbrückenden Sauerstoffe sich quasi auf der Oberfläche bewegen können. Weiterhin wird die Anzahl der Hydroxylgruppen, die als Adsorptionszentren für Acrolein gelten, auf der Katalysatoroberfläche erhöht und die Desorption der gebildeten Säure unter den gewählten Bedingungen beschleunigt (vgl. Kapitel 2.3.2).

Obwohl im stationären Zustand keine Folgeoxidation von Acrylsäure beobachtet werden kann (vgl. Kapitel 5.3.4), findet diese bei den durchgeführten Reduktionsexperimenten statt. Dies wurde mit Acrylsäure-Reduktionspulsen bewiesen (Kapitel 5.5.6).

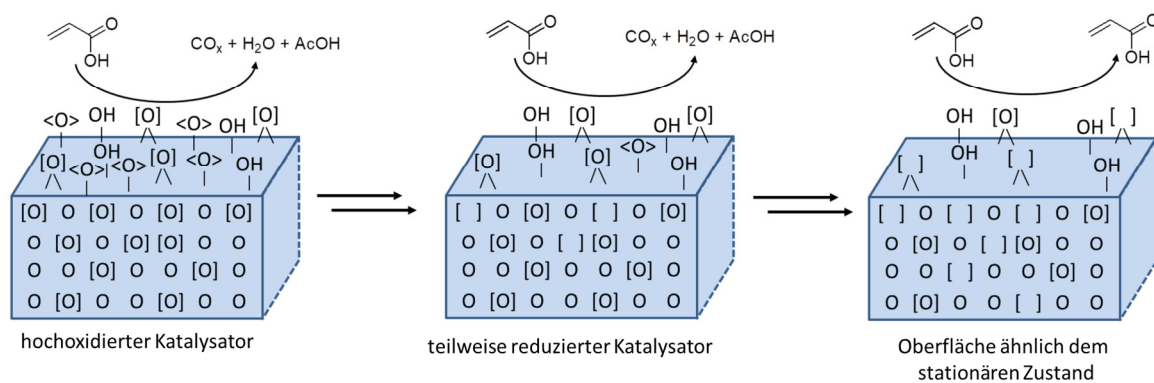


Abbildung 5.50: Schematische Darstellung der Folgeoxidation an unterschiedlichen Katalysatorzuständen, wie sie während der Reduktionspulsexperimente durchlaufen werden.

Im stationären Zustand ist die Oberfläche des Katalysators in einem höher reduzierten Zustand. Durch die permanent ablaufende, sauerstoffverbrauchende Selektivoxidation ist es dem Katalysator nicht oder nur begrenzt möglich, die Aktivzentren, welche für die Folgeoxidation zuständig sind, zu reoxidieren. Im transienten Experiment hingegen werden diese Aktivzentren bei ausreichend großem Pulsabstand reoxidiert.

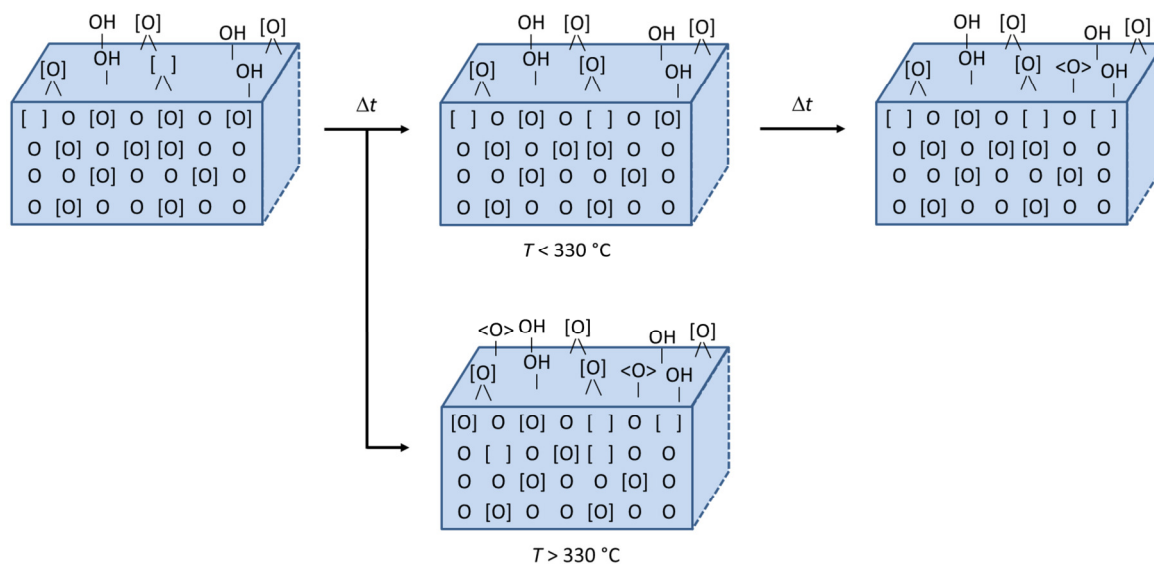


Abbildung 5.51: Schematische Darstellung der Reoxidation eines unselektiven Oberflächensauerstoffs bzw. Aktivzentrums durch den Katalysator bei zunehmendem Pulsabstand bzw. bei Temperaturen oberhalb von 330 °C.

Die Reoxidation des unselektiven Oberflächensauerstoffs erfolgt bei 300 °C signifikant langsamer als die des selektiven Sauerstoffs. Daher werden die unselektiven Sauerstoffe erst bei großen Pulsabständen bzw. Temperaturen über 330 °C reoxidiert. Dies erklärt zum einen die schlechtere Selektivität der Acroleinoxidation bei großen Pulsabständen und zum anderen jene in stationären Experimenten über 330 °C (vgl. Kapitel 5.3.4).

Weiterhin wurde ein Zusammenhang zwischen Reduktionsgrad der Oberfläche und der Menge an Deposit-Spezies beobachtet. Je größer der Pulsabstand und somit steigender Anzahl an Oberflächensauerstoffen, umso mehr Deposite werden gebildet.

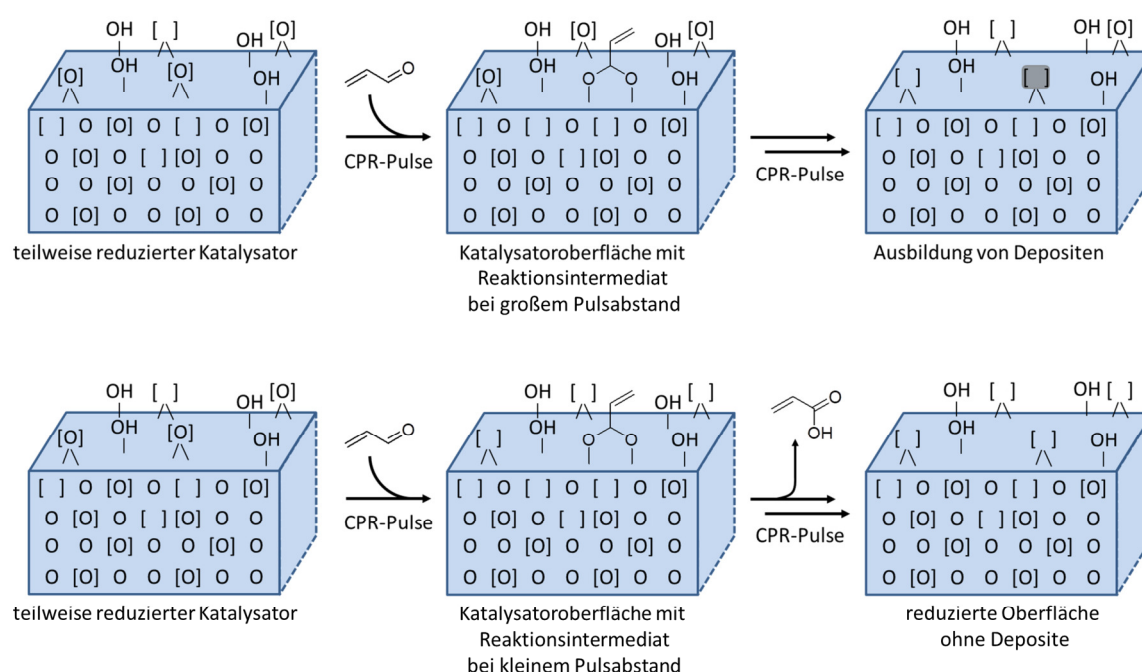


Abbildung 5.52: Schematische Darstellung der Ausbildung von Kohlenstoffdepositen bzw. Coke-Spezies in Abhängigkeit des Pulsabstandes.

Der Verbleib der anhand der Bilanzierung ermittelten fehlenden Kohlenstoffe wurde mit Hilfe isothermer Reoxidationen (Kapitel 5.5.7) untersucht. Hierdurch wurde gezeigt, dass mit steigendem Pulsabstand sowie zunehmender Konzentration von Aldehyd in der Gasphase über dem Katalysator die Bildung von irreversiblen Deposit-/Coke-Spezies zunimmt. (Abbildung 5.53).

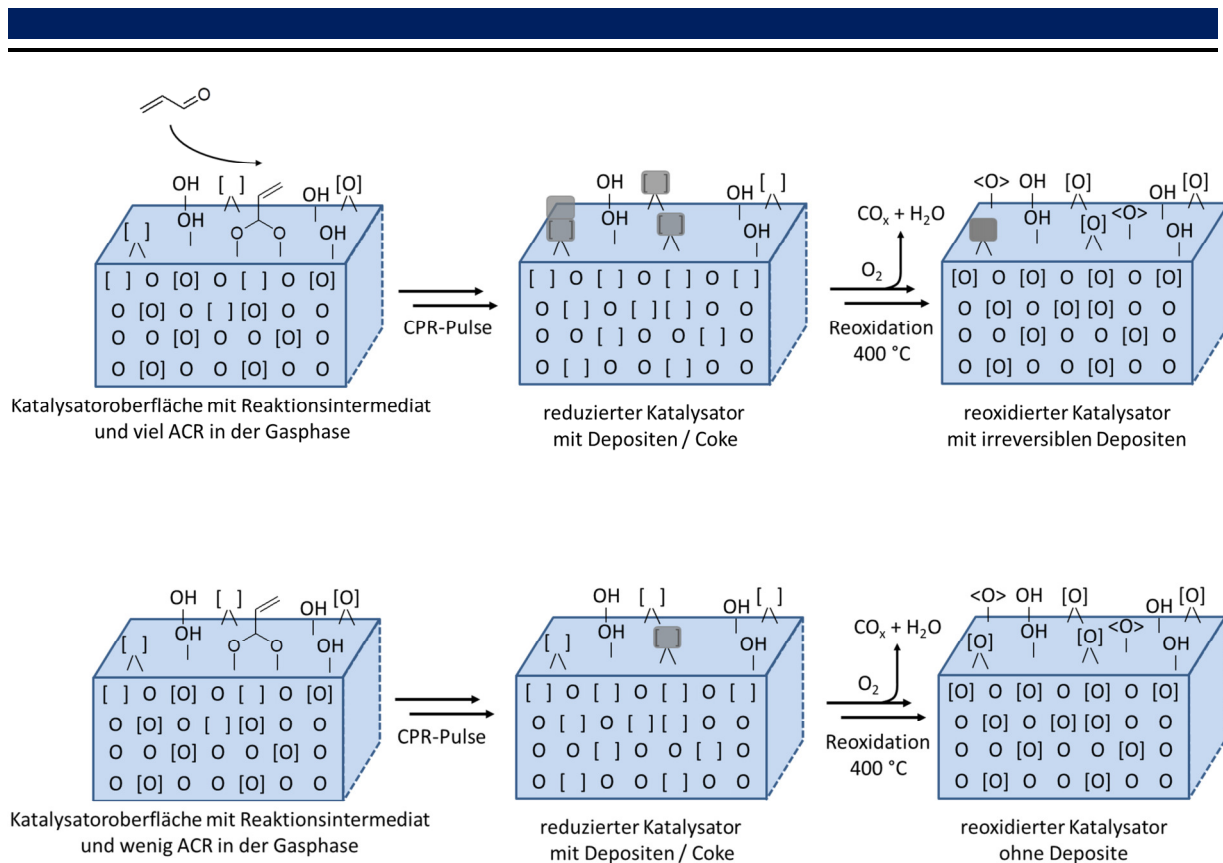


Abbildung 5.53: Reduzierte und mit Depositen belegte Katalysatoroberfläche nach einem CPR-Pulsexperiment mit Acrolein (links). Mittels isothermer Reoxidation bei 400 °C reoxidierte Oberfläche mit irreversiblen Depositen (rechts). Hellgraue Kästen – reversible Deposite; dunkelgraue Kästen irreversible Deposite.

Zudem konnte mit Hilfe einiger Annahmen neben der Sauerstoff-Diffusionsrate (bei 300 °C und einem Pulsabstand von 240 s bei Puls 45 etwa $10 \cdot 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}$) auch die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion vom Bulk an die Katalysatoroberfläche nach oben hin abgeschätzt werden. Der ermittelte Wert beträgt hierbei $E_A = 133 \text{ kJ mol}^{-1}$ und liegt im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte für Mo/V/W-Mischoxide von $90\text{-}128 \text{ kJ mol}^{-1}$. [66, 79, 132]

Die durchgeführten CPR-Pulsexperimente eignen sich demnach sowohl zur Quantifizierung der ausbaubaren Mengen an Katalysatorsauerstoff, als auch zur Ermittlung des dynamischen Transports dieses Sauerstoffs vom Bulk an die Katalysatoroberfläche.

5.6. CPR-Pulseexperimente am System MAC-MOX

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Dynamik des Sauerstofftransports sowie der Ausbau von Katalysatorsauerstoff aus dem Modellkatalysator anhand von Pulsreduktionen mit Acrolein als Reduktionsmittel aufgezeigt und untersucht. Dieses Kapitel befasst sich mit Methacrolein-Reduktionspulsen.

Anhand von Abstands- und Temperaturvariationen wird überprüft, inwieweit die Ergebnisse der Experimente mit Acrolein mit jenen von Methacrolein vergleichbar sind. Auf Basis der identifizierten Gemeinsamkeiten und Unterschiede werden die bisher erarbeiteten mechanistischen Konzepte überprüft und weiterentwickelt.

Zunächst werden die Antwortkurven eines Pulsreduktionsexperiments mit Methacrolein in Form der pro Puls integrierten Stoffmengen vorgestellt (Abbildung 5.54).

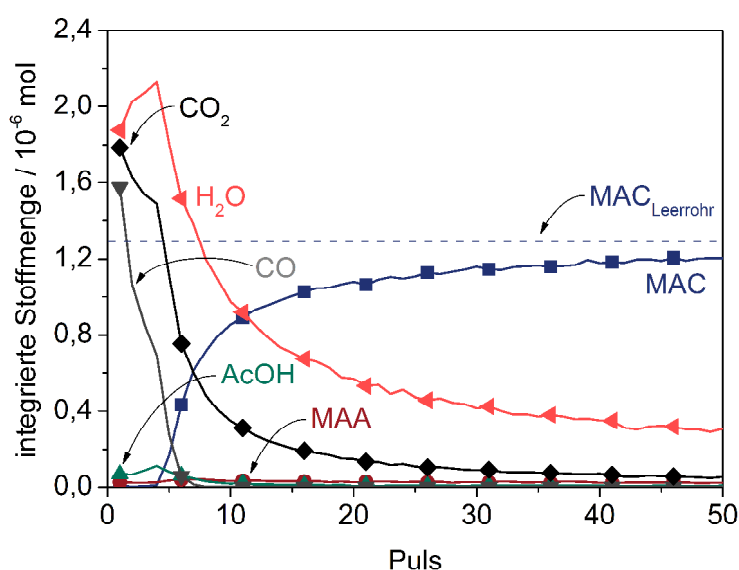


Abbildung 5.54: Verlauf der integrierten Stoffmengen pro Puls der CPR-Pulsreduktion mit Methacrolein bei 300 °C und einem Pulsabstand von 60 s. Katalysatormasse = 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$, Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP), MAC-Stoffmenge pro Puls von $1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht.

Qualitativ entspricht dies den Ergebnissen der Experimente mit Acrolein. In zwei wesentlichen Punkten unterscheiden sie sich jedoch. Zum einen im Durchbruch des Aldehyds, welcher bei Methacrolein bereits bei Puls vier erfolgt und somit deutlich früher als im Falle von Acrolein. Zum anderen in der Menge der detektierten Säure. Wie bereits bei den Sprungreduktionen

(vgl. Kapitel 5.4) festgestellt, ist die detektierte Menge an Methacrylsäure deutlich geringer als die von Acrylsäure bei den Experimenten mit Acrolein. Dies ist unter anderem mit den unterschiedlich ablaufenden Folgeoxidationen der Säuren zu erklären (vgl. Kapitel 5.3.2). Da der Katalysator unter den gewählten Bedingungen allerdings auch Acrylsäure umsetzt (vgl. Kapitel 5.5.6), muss die Bildung bzw. die Detektion von Methacrylsäure zusätzlich limitiert sein. Anhand von Reduktionspulsen unterschiedlicher Abstände (Kapitel 5.6.1) sowie Temperaturen (Kapitel 5.6.2) soll dies weiter untersucht werden.

5.6.1. Abstandsvariation bei 300 °C

Die ermittelten Umsatz- und Selektivitätskurven von Pulsreduktionen mit Methacrolein am Modellkatalysator bei unterschiedlichen Pulsabständen sind in Abbildung 5.55 wiedergegeben.

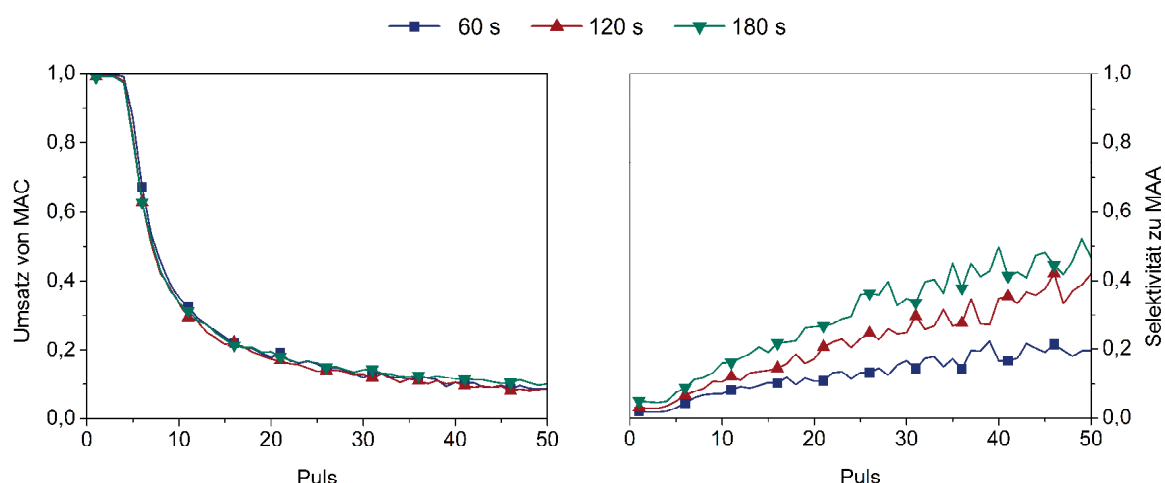


Abbildung 5.55: Vergleich der berechneten Umsatz- und Selektivitätsverläufe von MAC-CPR-Pulsexperimenten bei unterschiedlichen Pulsabständen, an 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ und eingetragener MAC-Stoffmenge pro Puls von $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen der besseren Übersicht. $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP)

Der Umsatz von Methacrolein scheint auf den ersten Blick nahezu unabhängig vom Pulsabstand zu sein. Bei allen Pulsabständen kann während der ersten vier Pulse Vollumsatz beobachtet werden. Anschließend nimmt der Umsatz mit fortschreitender Pulsanzahl ab. Erst mit zunehmender Pulsanzahl beginnen die Verläufe der Umsätze auseinander zu laufen, wobei mit zunehmendem Pulsabstand der Umsatz steigt. Dies lässt darauf schließen, dass die

Reoxidation der Aktivzentren bzw. die Bereitstellung von Sauerstoff durch den Katalysator, ebenso wie bei den Experimenten mit Acrolein, unter den gewählten Bedingungen limitierend für die Oxidation ist. Der Effekt ist allerdings geringer als bei Acrolein.

Wie auch bei Acrolein, nimmt mit zunehmender Pulsanzahl die Selektivität zur Bildung von Methacrylsäure zu. Somit ist auch im Falle der Methacroleinoxidation der Reduktionsgrad der Katalysatoroberfläche entscheidend für eine selektiv ablaufende Oxidation. Mit steigendem Pulsabstand nimmt die Selektivität zur Bildung von Methacrylsäure jedoch deutlich zu. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den Experimenten mit Acrolein. Hierbei wurde ein gegenläufiger Effekt beobachtet. Eine Erklärung für diesen Unterschied liefert die pro Puls detektierte Säuremenge (Abbildung 5.56).

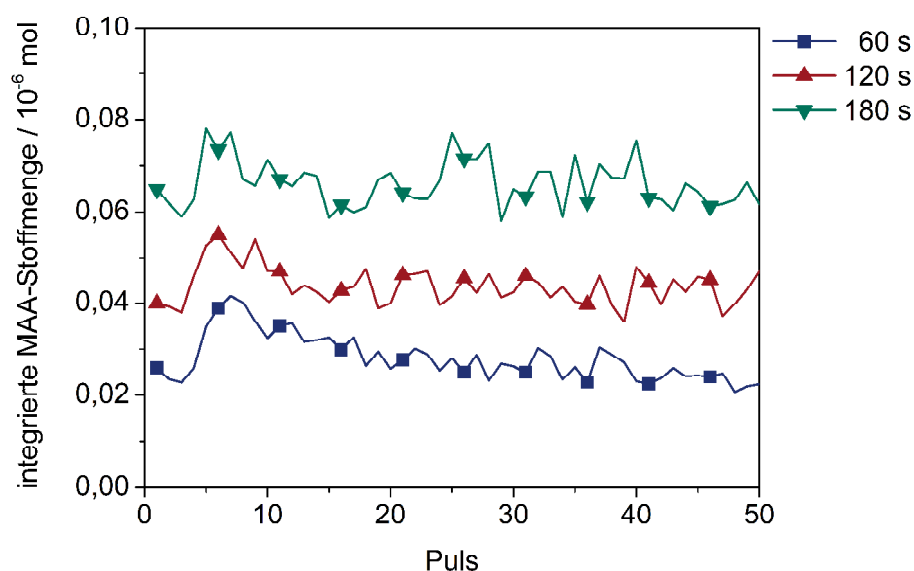


Abbildung 5.56: Pro Puls integrierte MAA-Stoffmenge für die MAC-CPR-Pulsexperimente an 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 300 °C mit verschiedenen Pulsabständen. Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP), eingetragene MAC-Stoffmenge pro Puls von $1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht.

Mit steigendem Pulsabstand wird von Beginn an mehr Methacrylsäure detektiert. Die Desorption der gebildeten Methacrylsäure ist demnach unter den gewählten Bedingungen so langsam, dass sie die detektierbare Menge bei zunehmenden Pulsabständen beeinflusst. Gestützt wird diese Beobachtung durch die Elementbilanzen (siehe Abbildung 5.57).

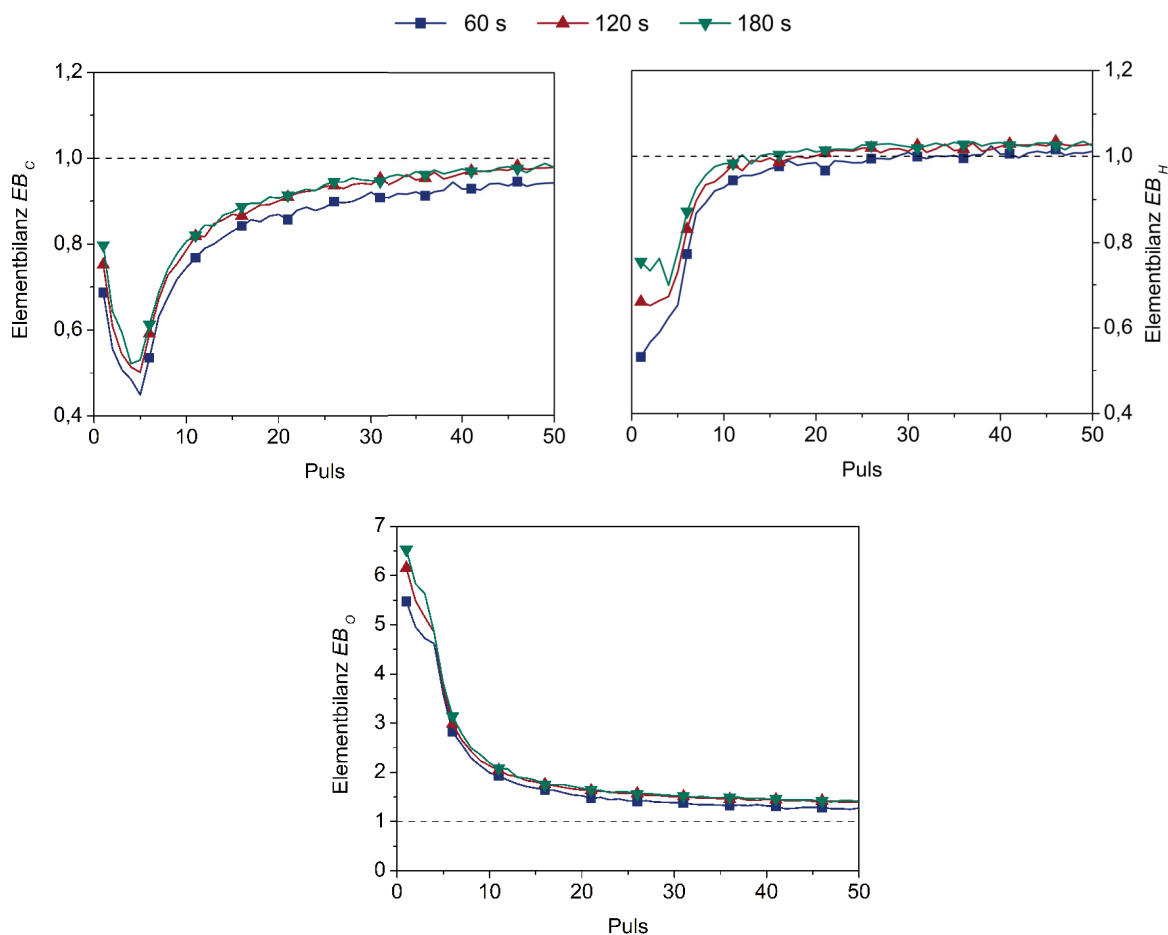


Abbildung 5.57: Elementbilanzen für die MAC-CPR-Experimente an $100,3 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 300°C mit verschiedenen Pulsabständen. Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP), eingetragene MAC-Stoffmenge pro Puls von $1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht.

Die Elementbilanzen von Kohlenstoff und Wasserstoff zeigen mit steigendem Pulsabstand eine signifikant bessere Wiederfindung, während bei der Sauerstoffbilanz ein mit zunehmendem Pulsabstand erhöhter Sauerstoffausbau beobachtet wird. Dieser erhöhte Sauerstoffausbau ist hierbei allerdings nicht exklusiv mit der vermehrt detektierten Säure zu erklären. Er resultiert zu mehr als 95 % von den Produkten der Totaloxidation, die mit zunehmendem Pulsabstand vermehrt stattfindet. Dies spiegelt sich auch in der integralen Selektivität zu CO_2 wider, die bei einem Abstand von 60 s bereits 21 % und bei 180 s schon 28 % beträgt. Allerdings verbleibt auch ein Großteil des umgesetzten Kohlenstoffs im System (siehe Tabelle 5.9).

Tabelle 5.9: Vergleich der umgesetzten und fehlenden Kohlenstoffe während 50 MAC-Reduktionspulsen an 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei unterschiedlichen Pulsabständen. Aufgegebene Stoffmenge $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol MAC pro Puls, Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} .

	Pulsabstand		
	60 s	120 s	180 s
umgesetzter Kohlenstoff / 10^{-6} mol	68,8	66,1	69,0
fehlender Kohlenstoff / 10^{-6} mol	43,3	33,3	30,5
% fehlend von umgesetzt	63	50	44

Wie bereits bei den Sprungreduktionen (vgl. Kapitel 5.4.3) beobachtet, bleibt der umgesetzte Kohlenstoff zu großen Teilen auf dem Katalysator. Mit zunehmendem Pulsabstand wird diese Menge jedoch geringer bzw. mit kürzerem Pulsabstand nähern sich diese Ergebnisse der Pulsexperimente jenen der Sprungexperimente an. Die Bildung von Coke ist demnach sowohl von der Konzentration des Aldehyds in der Gasphase als auch den adsorbierten Spezies auf dem Katalysator abhängig, wie es in Kapitel 5.5.3 auch für Acrolein postuliert wurde.

Nachdem in diesem Kapitel der Einfluss des Pulsabstandes auf die CPR-Pulsreduktionen mit Methacrolein untersucht wurde, befasst sich das nachfolgende Kapitel mit dem Einfluss der Temperatur.

5.6.2. Temperaturvariation

Die Verläufe der Umsätze und Selektivitäten der Pulsreduktionen mit Methacrolein bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 5.58 dargestellt.

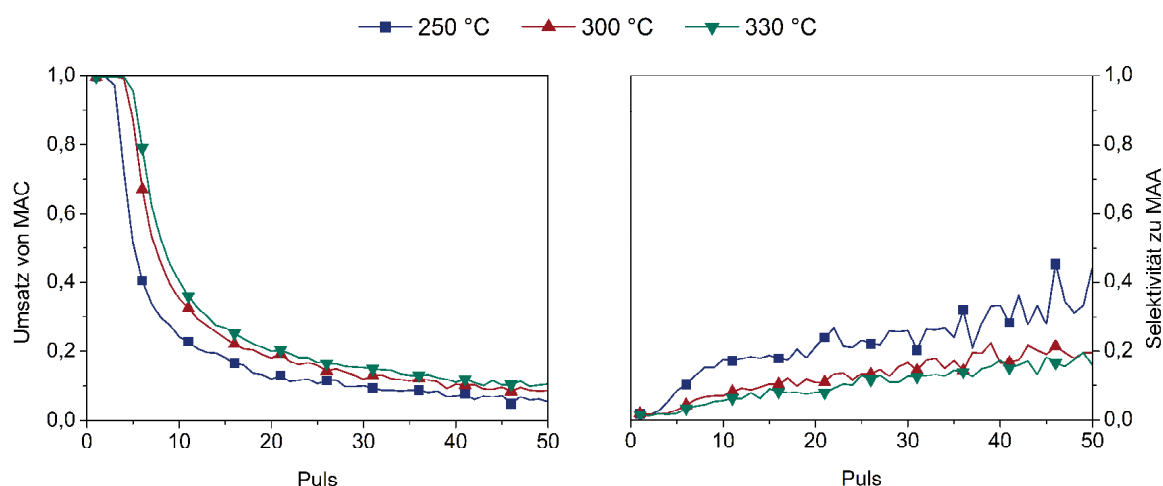


Abbildung 5.58: Vergleichender Umsatz und Selektivität von MAC-CPR-Pulsexperimenten bei unterschiedlichen Temperaturen, an 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$, mit einem Pulsabstand von 60 s und eingetragener MAC-Stoffmenge pro Puls von $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen der besseren Übersicht. $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP)

Mit steigender Temperatur wird zum einen über mehr Pulse Vollumsatz erzielt, zum anderen ist der Umsatz von Methacrolein bei zunehmender Pulsanzahl höher (siehe Tabelle 5.10). Die Selektivität zur Bildung von Methacrylsäure sinkt allerdings mit steigender Temperatur. Diese Beobachtungen stimmen mit jenen für Acrolein (vgl. Kapitel 5.5.4) überein.

Tabelle 5.10: Während 50 MAC-Pulsen umgesetzter bzw. auf dem Katalysator verbleibender Kohlenstoff in Abhängigkeit der Temperatur. Einwaage: 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$, Gesamtvolumenstrom: 20 mL min^{-1} (STP), eingetragene MAC-Stoffmenge pro Puls: $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol.

Temperatur	umgesetzter Kohlenstoff	fehlender Kohlenstoff	fehlend von umgesetzt
	/ 10^{-6} mol	/ 10^{-6} mol	/ %
250 °C	51,9	33,4	64
300 °C	68,8	43,3	63
330 °C	75,3	44,8	60

Der Transport der Sauerstoffatome ist bei niedrigeren Temperaturen langsamer (vgl. Kapitel 5.5.4), wodurch zum einen der Umsatz limitiert wird. Zum anderen verbleibt hierdurch die Katalysatoroberfläche in einem reduzierteren und somit selektiveren Zustand. Die Bildung von Depositionen bzw. Coke scheint hierbei unabhängig von der Temperatur zu sein,

da bei allen Temperaturen etwa 60 % des formal umgesetzten Kohlenstoffs auf der Oberfläche zurückbleibt. Weiterhin ist die Folgeoxidation der Säure bei niedrigeren Temperaturen verlangsamt, wonach mehr gebildete Säure trotz der stärkeren Adsorption im betrachteten Zeitintervall vom Katalysator desorbiert und detektiert wird (siehe Abbildung 5.59).

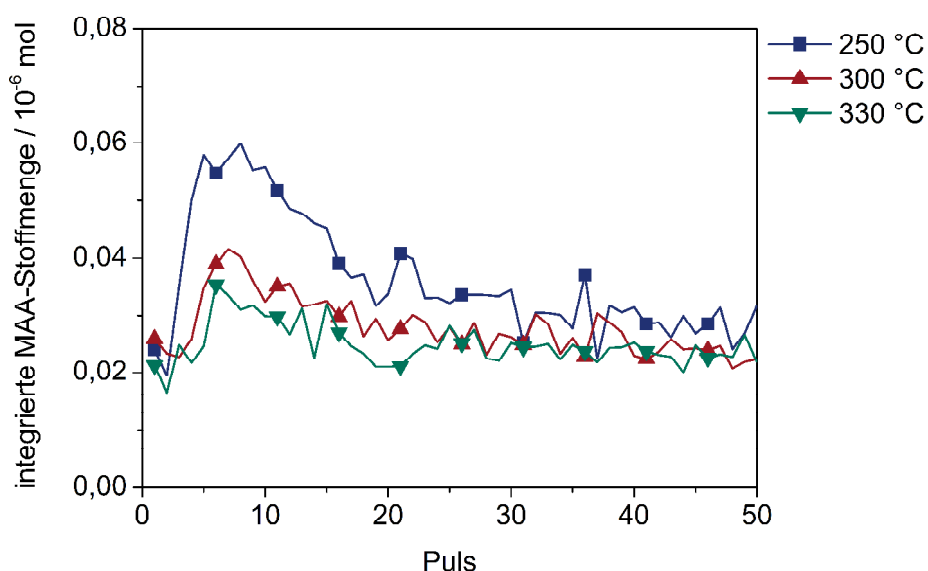


Abbildung 5.59: Pro Puls integrierte MAA Stoffmenge für die MAC-CPR-Experimente mit 60 s Pulsabstand, an 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP), eingetragene MAC-Stoffmenge pro Puls von $1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht.

Bei niedrigerer Temperatur wird zum einen mehr Methacrylsäure detektiert, zum anderen ist der Verlauf der pro Puls integrierten Säure deutlich ausgeprägter. So ist bei 250 °C ein deutliches Maximum in der detektierten Säuremenge bei Puls acht zu beobachten. Bei höheren Temperaturen ist dieses Maximum zum einen zu früheren Pulsen verschoben, zum anderen ist es deutlich geringer. Hier zeigt sich, dass auch im Falle der Methacroleinoxidation der Reduktionsgrad der Katalysatoroberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität der Oxidation hat. Bei 250 °C ist die Reoxidation der Katalysatoroberfläche durch den Bulk langsam genug, um einen selektiven Zustand für die Oxidation zu erzielen. Bedingt durch die niedrigere Sauerstoffdichte auf der Oberfläche werden die vermehrt sauerstoffverbrauchenden Folge- und Parallelreaktionen verlangsamt. Bei höheren Temperaturen ist die Reoxidation der Oberfläche schneller, weshalb die Aktivzentren der unselektiv ablaufenden Oxidation reoxidiert werden, dies hat eine verringerte Detektion von Methacrylsäure zur Folge. Die vermehrte Bereitstellung von Sauerstoff durch den Katalysator

bei steigender Temperatur wird durch die ausgebaute Sauerstoffmenge veranschaulicht (Tabelle 5.11).

Tabelle 5.11: Aus 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ während 50 MAC-Reduktionspulsen, in Abhängigkeit der Temperatur und des Pulsabstandes, ausgebauter Sauerstoff. Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP), eingetragene MAC-Stoffmenge pro Puls von $1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

Temperatur	ausgebauter Sauerstoff / 10^{-6} mol		
	60 s	120 s	180 s
250 °C	28,1	-	-
300 °C	55,9	66,3	69,9
330 °C	73,2	-	-

Sowohl mit steigender Temperatur als auch mit zunehmendem Pulsabstand kann die aus dem Katalysator ausgebaute Sauerstoffmenge während CPR-Pulsreduktionen mit Methacrolein gesteigert werden. Die Mengen des ausgebauten Sauerstoffs liegen hierbei in der Größenordnung einer bis zwei Katalysatoroberflächenschichten (vgl. Kapitel 5.4.5). Dies belegt, dass der Katalysator auch im Falle der Methacroleinoxidation Sauerstoff aus seinem Bulk an die Oberfläche transportiert und diesen dort für die Oxidation zur Verfügung stellt.

Inwieweit sich die ausgebauten Sauerstoffmengen sowie die Umsätze und Selektivitäten der CPR-Pulsexperimente von Methacrolein mit jenen von Acrolein unterscheiden, ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

5.6.3. Vergleich der Reduktionspulse von MAC und von ACR

Zunächst werden die erhaltenen Umsatz- und Selektivitätskurven der Experimente bei 300 °C und einem Pulsabstand von 60 Sekunden vergleichend dargestellt (Abbildung 5.60).

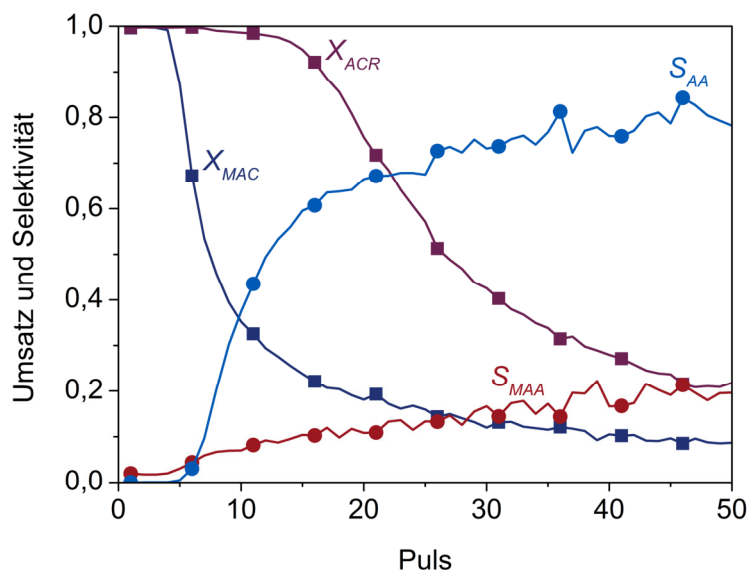


Abbildung 5.60: Vergleich der Umsätze und Selektivitäten von CPR-Pulsexperimenten mit Acrolein und Methacrolein an 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 300 °C und einem Pulsabstand von 60 s. MAC-Stoffmenge pro Puls $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol; ACR-Stoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol, Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP). Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht.

Qualitativ verlaufen die erhaltenen Umsatzkurven beider Aldehyde gleich. Zunächst wird einige Pulse lang der gesamte Aldehyd umgesetzt, bevor der Umsatz mit zunehmender Pulsanzahl schnell abnimmt und schließlich asymptotisch gegen einen Wert größer null läuft. Allerdings wird für Acrolein länger Vollumsatz erreicht und der Rückgang des Umsatzes mit steigender Pulsanzahl ist ebenfalls geringer.

Auch die Selektivitäten verlaufen bei beiden Oxidationen mit zunehmender Pulsanzahl besser. Für Acrylsäure ist diese Zunahme allerdings deutlich ausgeprägter. Dies kann zum einen mit der unterschiedlichen Folgeoxidation und zum anderen mit der stärkeren Adsorption von Methacrylsäure erklärt werden. Beide Oxidationen verlaufen demnach mit steigender Pulsanzahl und somit stärker reduzierter Katalysatoroberfläche selektiver.

Für beide Aldehyde wird mindestens während der ersten fünf Pulse Vollumsatz beobachtet. Da sich die pro Puls aufgegeben Stoffmengen, bedingt durch apparative Gegebenheiten, voneinander unterscheiden, ist der Vergleich der Umsätze für die weitere Diskussion mitunter irreführend. Daher sind in Tabelle 5.12 die umgesetzten Stoffmengen, sowie die fehlende Kohlenstoffmenge und die ausgebaute Sauerstoffmenge für jeweils den ersten Puls aufgeführt.

Tabelle 5.12: Vergleich der ersten Reduktionspulse der CPR-Pulsexperimente von Acrolein und Methacrolein an 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 300 °C und einem Pulsabstand von 60 Sekunden. Aufgegebene Stoffmenge pro Puls: $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol ACR bzw. $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol MAC. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

	ACR	MAC
umgesetzter Kohlenstoff / 10^{-6} mol	3,44	5,27
fehlender Kohlenstoff / 10^{-6} mol	0,34	1,65
ausgebaute Sauerstoff / 10^{-6} mol	5,89	7,16

Wie bereits in Kapitel 5.4.3 und 5.6.1 beschrieben, verbleibt ein Teil der Aldehyde in Form von Depositen bzw. Coke auf dem Katalysator. Während des ersten Pulses sind dies im Falle von Methacrolein bereits 30 % des umgesetzten Kohlenstoffs, während es im Falle von Acrolein etwa 10 % sind. Dies verdeutlicht, dass bereits mit dem ersten Reduktionspuls die Oberfläche des Katalysators bei Methacrolein deutlich stärker mit Depositen belegt ist als bei Acrolein. Die ausgebaute Menge an Sauerstoff hingegen ist bei Methacrolein entsprechend des Kohlenstoffverhältnisses (Faktor 4:3) der Aldehyde größer. Demnach entzieht Methacrolein dem Katalysator zunächst mehr Sauerstoff als Acrolein. Dies ändert sich erst mit fortschreitender Pulsanzahl, wobei erst ab Puls sechs die Acroleinoxidation mehr Sauerstoff vom Katalysator entfernt. Dies erklärt den schnelleren Umsatzrückgang bei Methacrolein. Die Katalysatoroberfläche ist bis zum Umsatzrückgang signifikant reduzierter als bei Acrolein. Erst bei Puls 18 haben beide Aldehyde dem Katalysator die gleichen Mengen an Sauerstoff entzogen. Wie nahe die ausgebauten Mengen bei den unterschiedlichen Experimenten sind zeigt Abbildung 5.61.

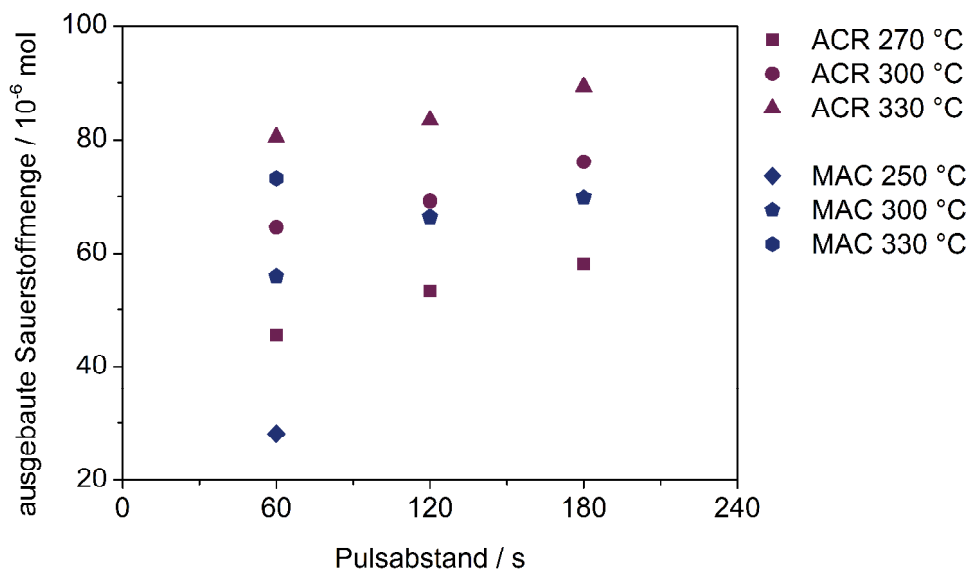


Abbildung 5.61: Vergleich der während 50 Reduktionspulsen aus 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ausgebauten Sauerstoffmenge bei unterschiedlichen Temperaturen und Pulsabständen. Eingetragene Stoffmenge pro Puls: $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol MAC bzw. $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol ACR. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Innerhalb von 50 Reduktionspulsen werden dem Katalysator bei beiden Aldehyden ähnliche Mengen an Sauerstoff entzogen. Für Acrolein sind diese jedoch bei allen Abständen und Temperaturen höher. Bei fast allen Experimenten werden dem Katalysator mehr Sauerstoffe entfernt als in einer theoretischen Oberflächenschicht über Redoxprozesse zugänglich sind (vgl. Kapitel 5.4.5). Dies belegt, dass der Katalysator unabhängig des Aldehyds Sauerstoff aus dem Bulk an die Oberfläche transportiert und diesen dort für die Oxidationen zur Verfügung stellt.

Die geringen Mengen ausgebauten Sauerstoffs bei Methacrolein können mit der signifikant langsameren Desorption der Säure sowie der verstärkten Vercokung der Katalysatoroberfläche erklärt werden. Die Depositionen blockieren die Aktivzentren und verlangsamen somit die Reoxidation der Oberfläche.

5.6.4. Zusammenfassung der CPR-Pulsexperimente am System MAC-MOX

In diesem Kapitel konnte mittels CPR-Pulsreduktionen der Einfluss des Reduktionsgrades der Katalysatoroberfläche auf die Selektivität der Methacroleinoxidation gezeigt werden (Abbildung 5.62).

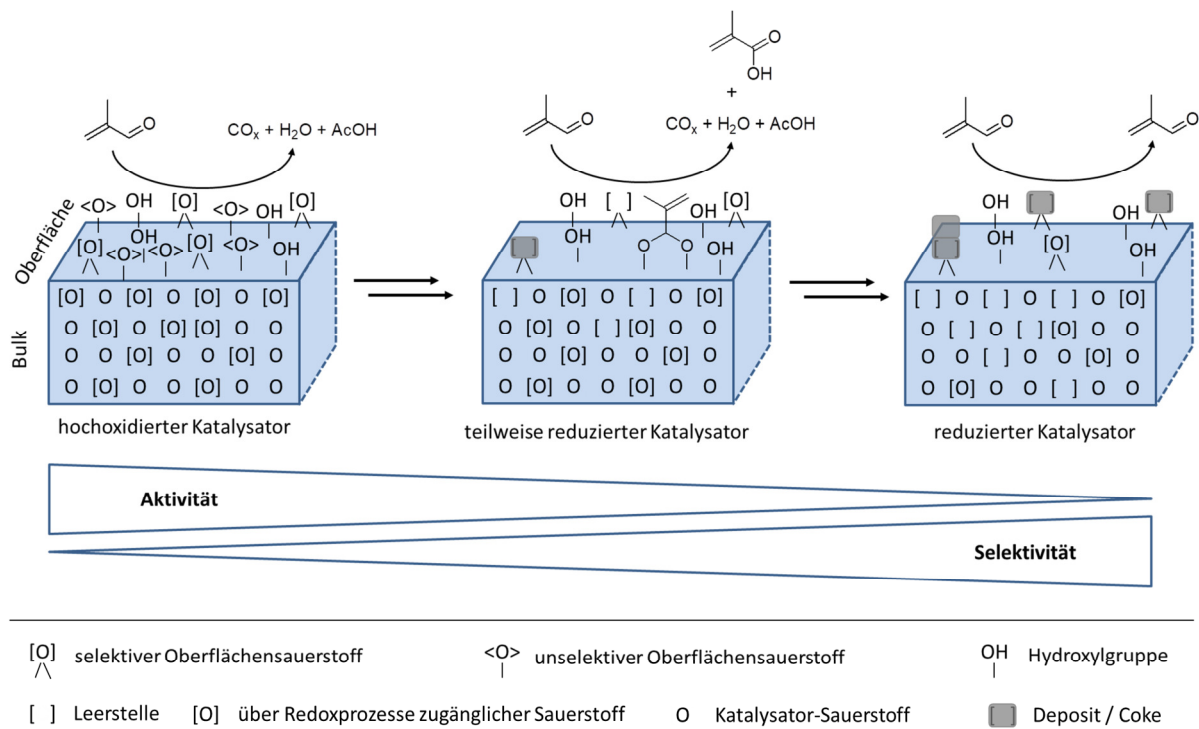


Abbildung 5.62: Schema der zunehmend selektiver werdenden Oberfläche mit steigender Pulsanzahl bei MAC.

Auch im Falle der Methacroleinoxidation ist der Reduktionsgrad der Oberfläche wichtig für eine selektiv ablaufende Oxidation. Mit steigendem Reduktionsgrad verläuft die Oxidation bei allen untersuchten Temperaturen selektiver. Da jedoch Methacrylsäure stärker auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, resultiert hieraus eine vermeintlich höhere Selektivität bei zunehmendem Pulsabstand. Dies konnte mit der integral gebildeten Menge an Methacrylsäure gezeigt werden, welche bei größeren Pulsabständen von Beginn an höher verläuft. Zudem werden durch diese stärkere Adsorption mehr Coke-Spezies oder Deposite gebildet, was sich in der signifikant schlechteren Kohlenstoffbilanz zeigt. Die Bildung dieser Deposite ist zum einen von der Temperatur und zum anderen von der Gasphasenkonzentration von Methacrolein abhängig.

Wie auch im Falle von Acrolein kann der Sauerstoffausbau mit der Temperatur und mit Pulsabstand erhöht werden. Auch die Menge des ausgebauten Sauerstoffes liegt in ähnlichen Bereichen wie jener bei Acroleinoxidation. Dies verdeutlicht die Ähnlichkeit der beiden Oxidationen am Modellkatalysator.

Über den Vergleich der pro Puls ausgebauten Sauerstoffatome konnte zudem aufgezeigt werden, dass Methacrolein dem Katalysator zu Beginn mehr Sauerstoffatome entzieht als Acrolein.

Die Unterschiede der beiden Selektivoxidationen liegen somit zum einen in der unterschiedlich ablaufenden Folgeoxidation, welche bei Methacrolein schon unterhalb von 250 °C stattfindet. Zum anderen verläuft die Methacroleinoxidation aufgrund der ausgebildeten Deposite/Coke-Spezies schlechter, wodurch eine verlangsamte Reoxidation der Aktivzentren die Folge ist. Hiermit lassen sich auch die Unterschiede der stationären und instationären Experimente erklären (vgl. Kapitel 5.3.4).

5.7. CPO-Puls-Reoxidationen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde anhand von Sprung- (Kapitel 5.4) und Pulsreduktionen (Kapitel 5.5 und 5.6) der Ausbau von Katalysatorsauerstoff, dessen Bereitstellung für die Oxidationen sowie die Dynamik dieser Prozesse aufgezeigt. Da der Katalysator, wie in Kapitel 5.4.4 gezeigt, durch den Sauerstoff Aus- und Einbau keine strukturellen Änderungen vollzieht, liegt der Fokus dieses Kapitels auf der Reoxidation des Katalysators.

Hierzu wurde der Katalysator zunächst durch eine CPR-Sprungreduktion mit Acrolein (vgl. Kapitel 5.4.1) reduziert. Anschließend erfolgte die Reoxidation durch die pulsweise Zugabe von Sauerstoff (wie in Kapitel 4.3.7 beschrieben). In der Abbildung 5.63 sind die ersten 25 Pulse einer solchen CPO-Puls Reoxidation vergrößert dargestellt. Die erhaltenen Stoffmengenströme des gesamten Experiments sind dem Anhang dieser Arbeit zu entnehmen (Kapitel 9.8.6).

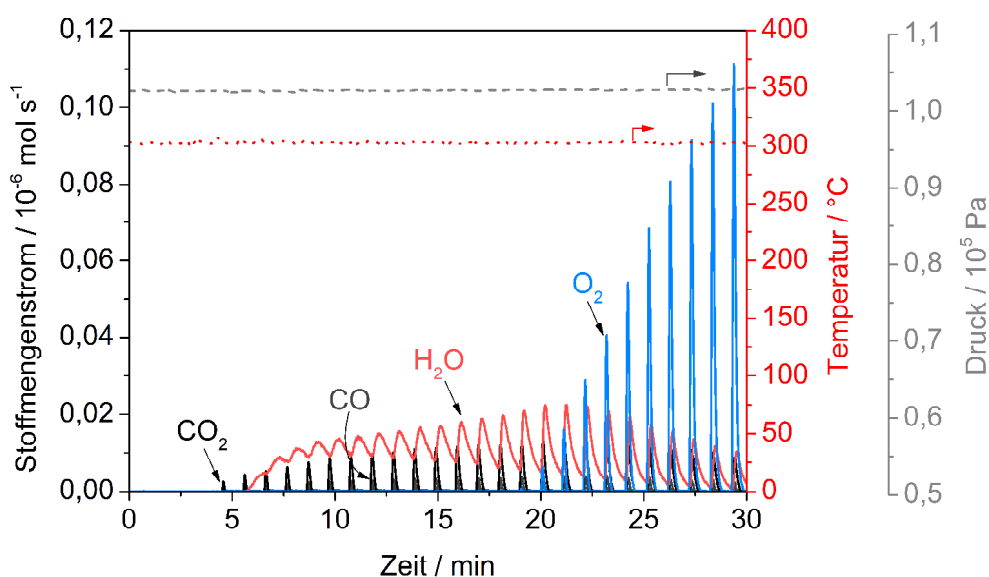


Abbildung 5.63: Vergrößerter Ausschnitt der ersten 25 Pulse eines CPO-Pulsexperiments bei 300 °C mit einem Pulsabstand von 60 s, im Anschluss an eine CPR-Sprungreduktion mit 5 Vol.% ACR bei 300 °C an 50,4 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$. Aufgegebene Sauerstoffstoffmenge pro Puls $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol, Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP).

Wie bereits bei den isothermen Reoxidationen (vgl. Kapitel 5.5.7) wird auch bei der pulsweisen Reoxidation zunächst die Bildung von Totaloxidationsprodukten beobachtet. Die durch die Vorbehandlung des Katalysators entstandenen Deposite bzw. Coke-Spezies werden zumindest zu Teilen während der ersten Pulse vom Katalysator entfernt. Da die Menge an

Sauerstoff, welche über die Totaloxidationsprodukte aus dem System entfernt wird, signifikant von der pro Puls aufgegebenen Stoffmenge abweicht, wird der Katalysator bereits während der ersten Pulse reoxidiert. Bis zu Puls 15 wird im gezeigten Experiment der gesamte aufgegebene Sauerstoff verbraucht. Erst mit steigender Pulsanzahl beginnt der Sauerstoff durchzuberechnen, wobei selbst bei Puls 50 (vgl. Abbildung 9.72) noch signifikante Mengen an Sauerstoff verbraucht werden.

5.7.1. Einfluss des Pulsabstandes

Analog zu der Vorgehensweise bei den Puls-Reduktionsexperimenten (vgl. Kapitel 5.5.2), wurde auch bei den Puls-Reoxidationen der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen variiert, um Einblicke in die Dynamik des Sauerstoffeinbaus zu erhalten. Die Verläufe der ermittelten Sauerstoff-Umsätze der CPO-Pulseexperimente bei verschiedenen Pulsabständen sind in Abbildung 5.64 dargestellt.

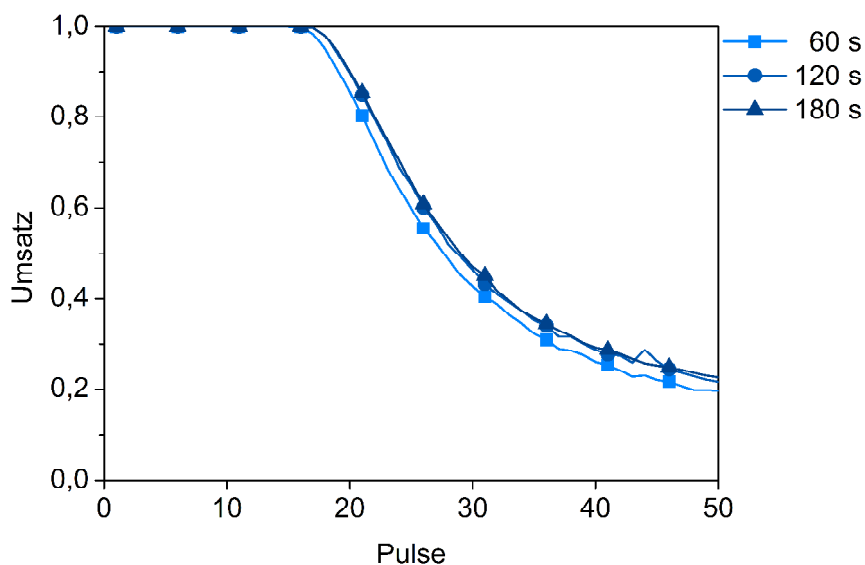


Abbildung 5.64: Vergleich der O_2 -Umsätze bei CPO-Pulseexperimenten mit unterschiedlichen Pulsabständen. Aufgegebene Sauerstoffstoffmenge pro Puls $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol. Die Reoxidationen erfolgten im Anschluss an eine CPR-Sprungreduktion mit 5 Vol.% ACR bei 300 °C an 50 mg $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$ Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP).

Bei allen Experimenten wird während der ersten 15 Pulse Vollumsatz beobachtet, mit steigender Pulsanzahl unterschieden sich dann die Verläufe der Umsätze zunehmend. Insbesondere zwischen den Experimenten mit einem Pulsabstand von 60 und 120 Sekunden

ist ein Anstieg des Umsatzes bei höheren Pulszahlen zu beobachten. Der Katalysator ist demnach länger in der Lage anteilig mehr des aufgegebenen Sauerstoffs für die Reoxidation zu verwenden. Dies kann mit einem Sauerstofftransport von der Katalysatoroberfläche in den Bulk erklärt werden. Durch die auftreffenden Sauerstoffpulse ist die Katalysatoroberfläche in einem niedrigeren Reduktionsgrad als der Katalysatorbulk. Der hiermit verbundene Gradient des Reduktionsgrades hat einen Transport des Sauerstoffs von der Katalysatoroberfläche in den Bulk zur Folge. Da es sich hierbei um einen kinetischen Effekt handelt, wird mit zunehmender Zeit zwischen zwei auftreffenden Sauerstoffpulsen mehr Sauerstoff von der Oberfläche des Katalysators in den Bulk transportiert. Als Folge hiervon sind auf der Katalysatoroberfläche wieder mehr Sauerstoffleerstellen vorhanden, die durch Gasphasensauerstoff aufgefüllt werden. Der Verbrauch bzw. Umsatz von Sauerstoff steigt mit zunehmendem Pulsabstand (Abbildung 5.65).

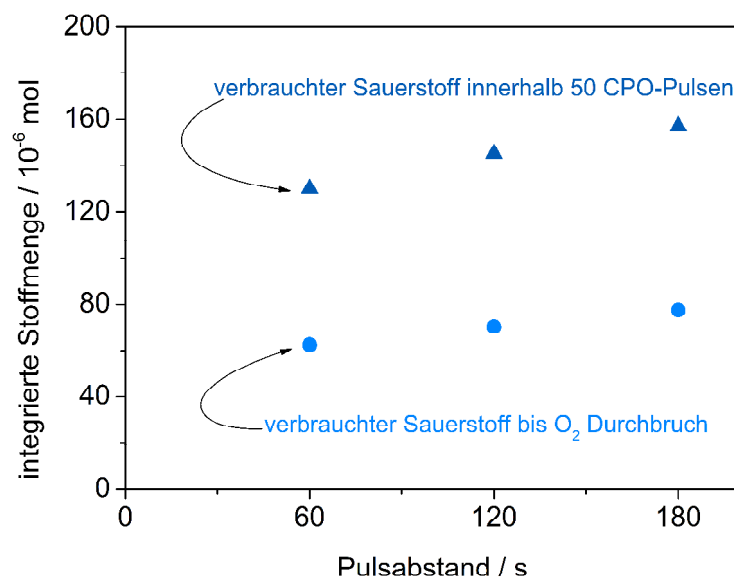


Abbildung 5.65: Vergleich der verbrauchten Sauerstoffstoffmenge bei CPO-Pulsexperimenten mit unterschiedlichen Pulsabständen. Aufgegebene Sauerstoffstoffmenge pro Puls $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol. Die Reoxidationen erfolgten im Anschluss an eine CPR-Sprungreduktion mit 5 Vol.% ACR bei 300 °C an 50 mg $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$ Gesamtvolumenstrom 20 mL min⁻¹ (STP).

Neben der Menge an Sauerstoff, welcher innerhalb von 50 Sauerstoffpulsen verbraucht wird, nimmt auch der bis zum Durchbruch verbrauchte Sauerstoff zu. Die ermittelten Sauerstoff-Stoffmengen liegen in der Größenordnung der während einer CPR-Sprungreduktion vom Katalysator ausgebauten Sauerstoff-Stoffmenge (vgl. Kapitel 5.4.5), was die Ergebnisse der Experimente untermauert. Der Katalysator ist demnach in der Lage, die Sauerstoffe von seiner

Oberfläche für die Reoxidation des Bulks zu verwenden. Dies bestätigt die von KNOCHE^[79] aufgestellte These, der potentiellen Reduktion der Katalysatoroberfläche durch den Bulk in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen.

5.7.2. Zusammenfassung der CPO-Pulsexperimente

In diesem Kapitel wurde mit Hilfe von CPO-Pulsexperimenten am reduzierten Modellkatalysator die Reoxidation des Katalysators untersucht. Durch die Variation der Pulsabstände konnte aufgezeigt werden, dass der Katalysator Sauerstoff von seiner Oberfläche in den Bulk transportieren kann und somit die Oberfläche reduziert.

Die gemachten Beobachtungen eines solchen CPO-Pulsexperiments sind in Abbildung 5.66 vereinfacht dargestellt.

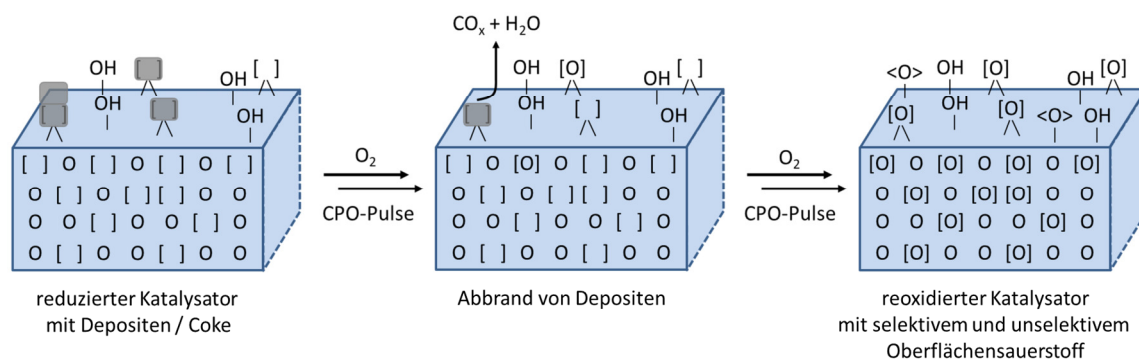


Abbildung 5.66: Vereinfachte Darstellung der verschiedenen ablaufenden Prozesse wie Coke-Abbrand und Reoxidation des Katalysators während eines CPO-Pulsexperiments am reduzierten Modellkatalysator.

Während der ersten Sauerstoffpulse wird zum einen der Coke bzw. werden die Deposite von der Katalysatoroberfläche oxidativ entfernt und zum anderen die Katalysatoroberfläche reoxidiert. Der Abbrand der kohlenstoffhaltigen Komponenten ist nach wenigen Sauerstoffpulsen beendet, während die Reoxidation des Katalysators signifikant länger stattfindet und entsprechend mehr Sauerstoff verbraucht.

Die Reoxidation der Katalysatoroberfläche durch Gasphasensauerstoff resultiert in einem Reduktionsgrad, welcher niedriger ist als der des Bulks. Durch diesen Unterschied werden die Sauerstoffe von der Oberfläche in den Bulk transportiert. Durch die Variation der

Pulsabstände konnte somit aufgezeigt werden, dass der Katalysatorbulk in der Lage ist, die Katalysatoroberfläche zu reduzieren. In Abbildung 5.67 ist dies für zwei verschiedene Pulsabstände vereinfacht skizziert.

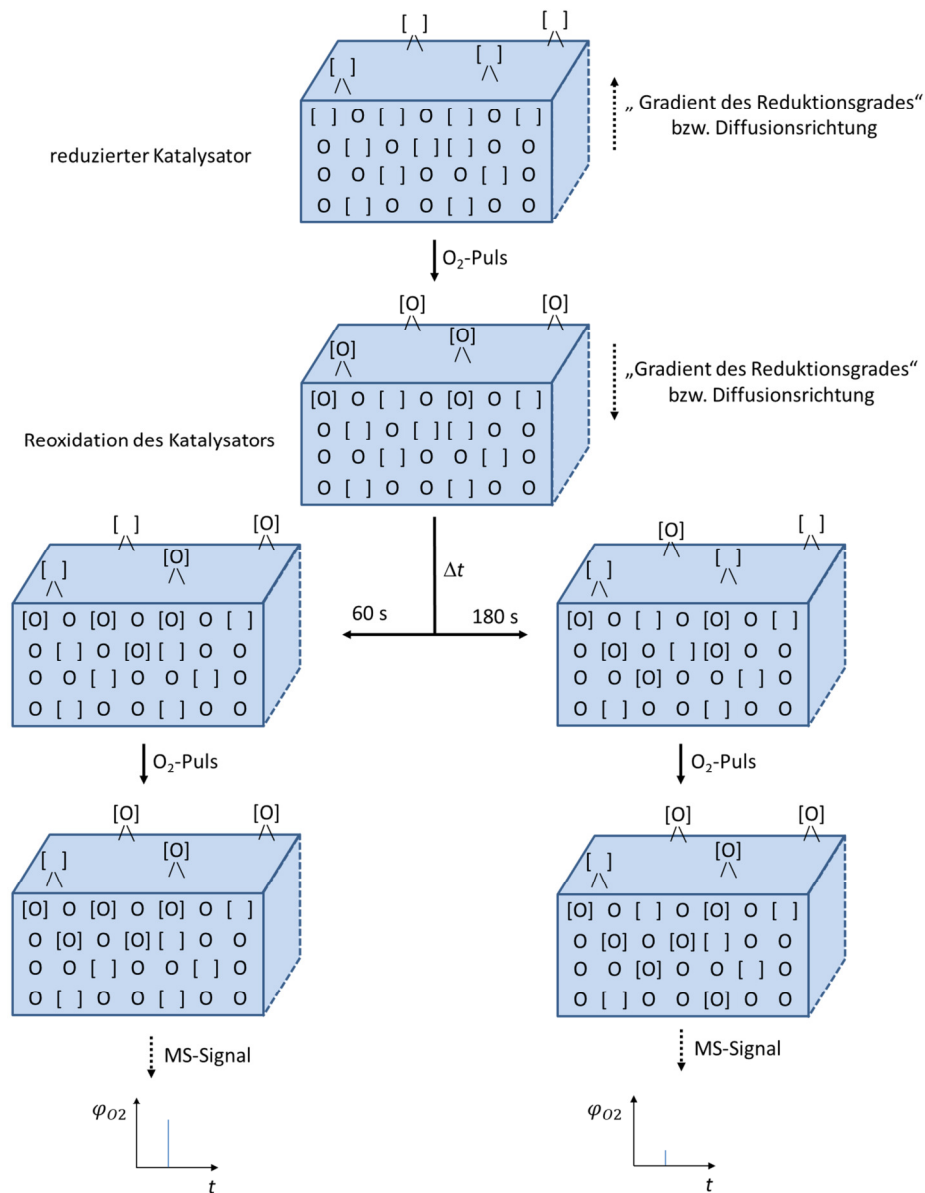


Abbildung 5.67: Schematische Darstellung der Katalysator Reoxidation während CPO-Pulsexperimenten mit unterschiedlichen Pulsabständen und den hieraus resultierenden unterschiedlichen Reduktionsgraden der Katalysatoroberfläche. Das MS-Signal skizziert die nicht umgesetzte Menge an eingetragenem Sauerstoff.

Durch die unterschiedlich lange Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen wird zudem ein längerer Vollumsatz und eine größere Menge an Sauerstoff innerhalb von 50 Sauerstoffpulsen erreicht.

Mit den durchgeführten CPO-Puls Reoxidationen wurde somit der experimentelle Beweis für die Fähigkeit des Katalysators die Oberfläche zu reduzieren, indem Sauerstoff in den partiell reduzierten Bulk transportiert wird, wie in der Literatur^[79] postuliert, erbracht.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Selektivoxidationen von Acrolein und Methacrolein an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren vergleichend untersucht. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Dynamik des Katalysatorsauerstoffs, dessen Bereitstellung für die Partialoxidationen durch den Katalysator sowie dem Einfluss des Oberflächenreduktionsgrades auf die Selektivität der Oxidationen.

Zur Durchführung der verschiedenen Experimente wurde vorab eine Kinetikapparatur mit Rohrreaktor und Online-Massenspektrometer aufgebaut und automatisiert.

Anhand von transienten und stationären Performance-Experimenten wurden zunächst die Reaktionsnetze der beiden Oxidationen am Modellkatalysator der formalen Stöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ untersucht. Hierbei wurde aufgezeigt, dass sich beide Reaktionsnetze in erster Linie durch die unterschiedlich ablaufende Folgeoxidation der gebildeten Säure sowie im Umsatz des Aldehyds unterscheiden. Während im Falle der Methacroleinoxidation die Folgeoxidation bereits ab 230 °C stattfindet, wird die Acroleinoxidation erst oberhalb von 330 °C hiervon beeinflusst. Dies resultiert in einer intrinsisch erniedrigten Selektivität bezüglich der Bildung von Methacrylsäure. In beiden Reaktionsnetzen wird die Selektivoxidation zudem permanent von einer parallel ablaufenden unselektiven Oxidation zu Essigsäure und CO_x sowie Wasser begleitet.

Mit vergleichenden Sprungreduktionen wurden anschließend die ausbaubaren Mengen an Sauerstoff für beide Aldehyde quantifiziert. Diese waren hierbei für Acrolein bei allen Temperaturen signifikant größer als für Methacrolein. Weiterhin wurde mit steigender Temperatur ein erhöhter Sauerstoffausbau festgestellt, obwohl für beide Aldehyde, unabhängig von der gewählten Temperatur, nahezu gleiche Umsätze festgestellt wurden. Dies wird mit der vermehrten Bildung von Totaloxidationsprodukten begründet. Die Antwortkurven der Oxidationsprodukte beider Aldehyde lassen hierbei auf das Vorhandensein von mindestens zwei unterschiedlichen Aktivzentren schließen, wobei eines für die Folgeoxidation der Acrylsäure verantwortlich ist. Zudem wurde für beide Aldehyde die Bildung großer Mengen von Kohlenstoff-Depositen bzw. Coke-Spezies beobachtet. Bezogen auf den eingetragenen Kohlenstoff waren dies für Acrolein bis zu 50 % und für Methacrolein bis zu 90 %. Der Verbleib dieser Kohlenstoff-Deposite auf der Katalysatoroberfläche wurde mit *Ex-situ*-XPS-Analysen bestätigt. Zudem konnte anhand vergleichender *Ex-situ*-XRD- und *Ex-situ*-XPS-Analysen unterschiedlich vorbehandelter Katalysatoren die Redox-Stabilität des Katalysators aufgezeigt werden. Mit Hilfe eines Modells zur Abschätzung der Oberflächen-

Sauerstoffatome wurde weiterhin aufgezeigt, dass signifikant mehr Sauerstoffatome aus dem Katalysator ausgebaut werden als unmittelbar auf der Oberfläche vorhanden sind. Der Katalysator transportiert demnach Sauerstoff aus seinem Innern an die Oberfläche und stellt diesen dort für die Reaktion bereit.

Die Dynamik dieses Sauerstofftransports durch den Katalysator wurde anschließend mit CPR-Pulsreduktionen untersucht, wobei zunächst mit Acrolein als Reduktionsmittel ein tieferer Einblick in die ablaufenden Prozesse gewonnen werden sollte. Hierzu wurden erstmalig zusammenhängend die Pulsabstände, die pro Puls eingetragene Stoffmenge und die Temperatur variiert. Zusammenfassend zeigte sich, dass die Oxidation von Acrolein umso selektiver verläuft je höher der Reduktionsgrad der Katalysatoroberfläche ist. Wobei hiervon nicht nur die Selektivität zur Bildung von Acrylsäure sondern auch die Ausbildung von Depositen/Coke-Spezies beeinflusst wird. Ein Teil dieser Deposite konnte im Anschluss an die Reduktionsexperimente oxidativ von der Katalysatoroberfläche entfernt werden, ein weiterer Teil verbleibt als irreversibler Coke auf dieser. Insbesondere die Bildung solcher irreversiblen Coke-Spezies nimmt mit steigender Stoffmenge an Aldehyd in der Gasphase zu. Weiterhin ist der Katalysator in der Lage die reduzierten Aktivzentren mit katalysatoreigenem Sauerstoff zu reoxidieren. Hierdurch wird bei steigendem Pulsabstand mehr Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut. Bei diesem Sauerstoffausbau, welcher stellvertretend für den Sauerstofftransport vom Katalysatorbulk an die Oberfläche gesehen wird, handelt es sich um einen kinetischen Effekt. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse der Temperaturvariation wurden überdies die Aktivierungsenergie des Sauerstofftransports ($E_A = 133 \text{ kJ mol}^{-1}$) sowie die Sauerstoff-Diffusionsraten (bei 300°C und einem Pulsabstand von 240 s bei Puls 45 etwa $10 \cdot 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}$) für den Transport von Sauerstoff durch den Katalysator abgeschätzt. Zudem konnte mit Acrylsäure-Reduktionspulsen bestätigt werden, dass es mindestens zwei unterschiedliche Aktivzentren gibt, wobei eines für die Folgeoxidation der Acrylsäure verantwortlich ist. Die Reoxidation des Aktivzentrums der Folgeoxidation ist hierbei unterhalb von 330°C signifikant langsamer als jenes der Selektivoxidation.

Anhand von Methacrolein-Pulsreduktionen konnte gezeigt werden, dass auch im Falle der Methacroleinoxidation ein höherer Reduktionsgrad der Katalysatoroberfläche zu einer selektiver ablaufenden Oxidation führt. Da Methacrylsäure stärker auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert als Acrylsäure, fördert dies die Bildung von Depositen bzw. Coke-Spezies. Durch Pulsabstands- und Temperaturvariationen wurde zudem gezeigt, dass die Bildung dieser Spezies zum einen von der Temperatur und zum anderen von der Gasphasenkonzentration von Methacrolein abhängt. Weiterhin wurde gezeigt, dass Methacrolein dem Katalysator zu Beginn der Reduktionsexperimente sogar mehr Sauerstoff

als Acrolein entzieht. Die integral ausgebauten Stoffmengen an Sauerstoff lagen für beide Aldehyde in ähnlichen Bereichen und nehmen mit steigender Temperatur zu.

Abschließend konnte mit den erstmalig durchgeführten CPO-Puls Reoxidationen der experimentelle Beweis dafür erbracht werden, dass der Katalysator auch Sauerstoff von seiner Oberfläche in den Bulk transportiert und somit je nach vorherrschenden Bedingungen die Oberfläche reduzieren kann.

Zusammenfassend konnte mit dieser Arbeit aufgezeigt werden, dass beide Aldehyde am Modellkatalysator umso selektiver oxidiert werden, je höher der Reduktionsgrad der Katalysatoroberfläche ist. Die vermehrte Ausbildung von Kohlenstoff-Depositen im Falle der Methacroleinoxidation sowie die signifikant früher einsetzende Folgeoxidation der Methacrylsäure (unterhalb 250 °C) werden als Hauptursachen für die unterschiedliche Performance der beiden Oxidationen am Mischoxidkatalysator gesehen. Zudem blockieren die Deposite/Coke-Spezies einige Aktivzentren, was letztendlich eine verlangsamte Reoxidation dieser zur Folge hat. Dies erklärt auch die unterschiedlichen Performannewerte aus stationären und instationären Performance-Experimenten. Vor allem die in dieser Arbeit angewendeten CPR-Pulsreduktionen erwiesen sich hierbei als geeignete Methode zur Untersuchung des Sauerstofftransports und -ausbaus. Hiermit konnte zum einen die Menge des ausgebauten Sauerstoffs quantifiziert werden, zum anderen ermöglichen diese Experimente den Zugang zu Größen wie der Aktivierungsenergie und Sauerstoff-Diffusionsraten unter prozessnahen Bedingungen.

Ausblick

Für die Zukunft ist die Untersuchung anderer Katalysatorsysteme mit CPR-Pulsexperimenten denkbar. Hiermit könnten beispielsweise Informationen über den Einfluss zusätzlicher Promotoren auf die Sauerstoff-Mobilität in Mischoxidkatalysatoren erhalten werden. Weiterhin könnten so mechanistische Gemeinsamkeiten oder Unterschiede der Partialoxidationen an anderen Katalysatorsystemen wie HPA-Katalysatoren identifiziert werden.

Für Mischoxide unterschiedlicher Komposition wurden im Rahmen dieser Arbeit erste Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 6.1).

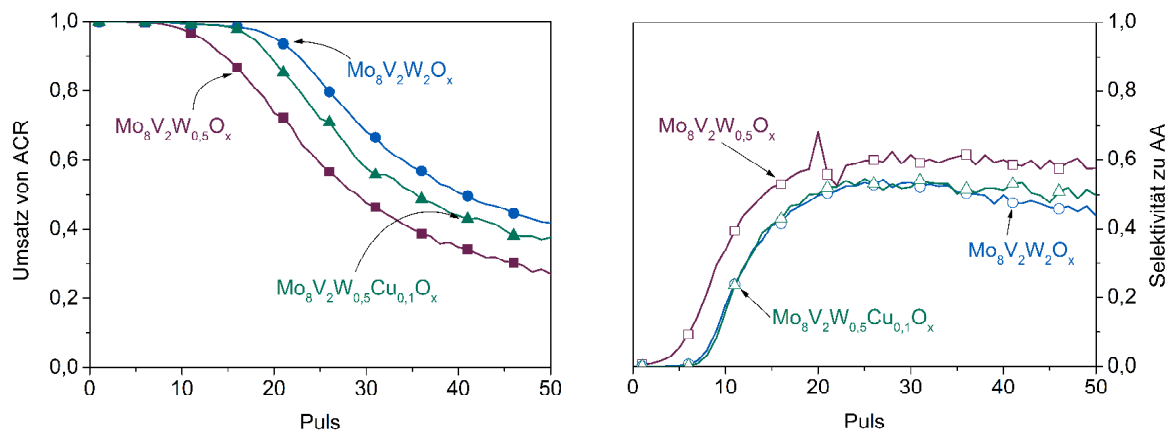


Abbildung 6.1: Umsätze und Selektivitäten aus CPR-Pulsreduktionen mit Acrolein an Mischoxidkatalysatoren unterschiedlicher Komposition. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen der besseren Übersicht. Einwaage: 50 mg; Pulsabstand: 60 s; eingetragene ACR-Stoffmenge pro Puls: $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol; \dot{V}_{ges} : 20 mL min⁻¹ (STP).

Der Einfluss zusätzlicher Promotoren bzw. deren Anteil auf die Sauerstoffdynamik kann mit CPR-Pulsreduktionen aufgezeigt werden. Sowohl eine Steigerung des Wolframgehalts als auch der Zusatz von geringen Mengen Kupfer resultieren in einem verlängerten Vollumsatz und einer verringerten Selektivität. Da sich jedoch mit der Komposition auch die theoretisch ausbaubaren Mengen an Sauerstoff ändern, bedarf es für Aussagen zu Sauerstoffausbauraten oder Aktivierungsenergien weitere Untersuchungen sowie Katalysatorcharakterisierungen.

Um aufzuzeigen, dass CPR-Pulsreduktionen auch auf andere Katalysatorsysteme übertragbar sind, erfolgten im Rahmen dieser Arbeit erste Messungen an Heteropolysäuren, wie sie aktuell in der Methacroleinoxidation als Katalysatoren eingesetzt werden.

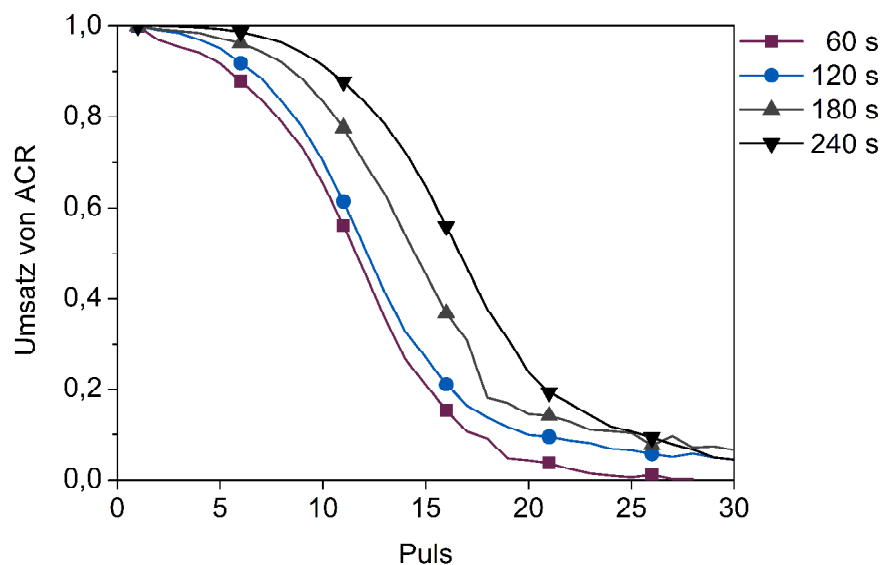


Abbildung 6.2: Vergleichender Umsatz von ACR-CPR-Pulsexperimenten an 100 mg $\text{Cs}_2\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$ bei 300 °C und unterschiedlichen Pulsabständen. Eingetragene ACR-Stoffmenge pro Puls von $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen der besseren Übersicht. $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP).

Qualitativ kann auch an Heteropolysäuren der Transport von katalysatoreigenem Sauerstoff zu den Aktivzentren bestätigt werden. Mit zunehmendem Pulsabstand wird über einen längeren Zeitraum Vollumsatz beobachtet. Weiterhin nimmt der Umsatz je nach Pulsabstand bereits während der 30 Reduktionspulse nahezu vollständig ab. Um Aussagen hinsichtlich der Beteiligung der Bulk- oder der Oberflächensauerstoffe zu treffen müssen allerdings weitere Untersuchungen erfolgen.

Verglichen mit dem Modellmischoxid wird jedoch eine signifikant geringe Menge an Aldehyd umgesetzt. Dies wird umso deutlicher, wenn die Verläufe der Umsätze gemeinsam abgebildet werden. Ein erster Vergleich der beiden Oxidationen an Heteropolysäure und Mischoxid ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

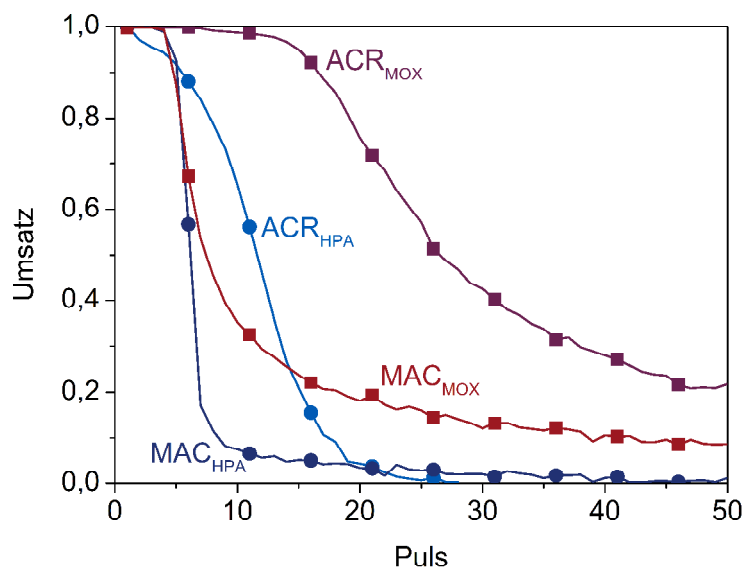


Abbildung 6.3: Vergleichender Umsatz von CPR-Pulsexperimenten mit an 100 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ (MOX) bzw. $\text{H}_2\text{Cs}_2\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$ (HPA) bei 300 °C. Eingetragene ACR-Stoffmenge pro Puls von $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol. Eingetragene MAC-Stoffmenge pro Puls von $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen der besseren Übersicht. $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP).

Unabhängig vom verwendeten Katalysatorsystem wird für Acrolein über signifikant mehr Pulse ein höherer Umsatz beobachtet als für Methacrolein. Qualitativ ähneln sich die Verläufe der Umsätze beider Aldehyde jeweils. Während der Rückgang des Umsatzes bei Methacrolein ab etwa Puls acht nahezu sprunghaft (innerhalb von etwa fünf Pulse) zurückgeht, ist dies bei Acrolein über deutlich mehr Pulse zu beobachten. Unabhängig des betrachteten Aldehyds kann am Mischoxidkatalysator selbst nach 50 Reduktionspulsen noch Umsatz ermittelt werden. Bei der Heteropolysäure hingegen ist im Falle von Acrolein nach 30 Pulsen und im Falle von Methacrolein nach 40 Pulsen kein Umsatz mehr zu beobachten. Da sich beide Katalysatortypen unter anderem in Punkten wie der Partikelform und der Oberfläche unterscheiden, bedarf es für weitere Aussagen allerdings zusätzlicher Untersuchungen wie beispielsweise Massenvariationen und Charakterisierungen.

Abschließend ist festzustellen, dass CPR-Pulsreduktionen eine geeignete Methode darstellen, um die Dynamik des Sauerstofftransports, dessen Bereitstellung für Oxidationen an oxidischen Katalysatoren zu untersuchen sowie die ausbaubaren Mengen zu quantifizieren. Weiterhin können mit diesen Experimenten Korrelationen zwischen Sauerstoffgehalt der Oberfläche und katalytischer Performance herausgearbeitet werden und so Rückschlüsse auf den ablaufenden Mechanismus gezogen werden.

7. Literaturverzeichnis

1. T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwind, O. Weiberg, K. Marten, and H. Greim, *Acrylic Acid and Derivatives*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2012**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
2. W. Bauer, *Methacrylic Acid and Derivatives*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2012**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
3. S. Gopal and M.H. Al-Hazmi, *Advances in Catalytic Technologies for Selective Oxidation of Lower Alkanes*. **2016**. p. 22-52.
4. D. Arntz, A. Fischer, M. Höpp, S. Jacobi, J. Sauer, T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, and H. Schwind, *Acrolein and Methacrolein*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2012**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
5. O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst, and R. Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**. 185(1-2): p. 291-303.
6. J.H. Teles, I. Hermans, G. Franz, and R.A. Sheldon, *Oxidation*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2015**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
7. A. Drochner, D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, N. Menning, T. Petzold, and H. Vogel, *Topics in Catalysis*, **2016**. 59(17-18): p. 1518-1532.
8. H. Böhnke, J. Gaube, and J. Petzoldt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**. 45: p. 8801-8806.
9. H. Böhnke, J. Gaube, and J. Petzoldt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**. 45: p. 8794-8800.
10. M. Kanno, T. Yasukawa, W. Ninomiya, K. Ooyachi, and Y. Kamiya, *Journal of Catalysis*, **2010**. 273(1): p. 1-8.
11. V.D. Stytsenko, W.H. Lee, and J.W. Lee, *Kinetics and Catalysis*, **2001**. 42(2): p. 212-216.
12. T. Ilkenhans, H. Siegert, and R. Schlögl, *Catalysis Today*, **1996**. 32(1-4): p. 337-347.
13. G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger, and R. Schlögl, *Applied Catalysis A: General*, **2001**. 210(1-2): p. 13-34.
14. Z. Zhang, S. Ishikawa, Y. Tsuboi, M. Sadakane, T. Murayama, and W. Ueda, *Faraday Discussions*, **2016**. 188(0): p. 81-98.
15. N. Menning, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2016**.
16. C. Kohlpaintner, M. Schulte, J. Falbe, P. Lappe, J. Weber, and G.D. Frey, *Aldehydes, Aliphatic*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2013**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
17. K. Drauz, I. Grayson, A. Kleemann, H.-P. Krimmer, W. Leuchtenberger, and C. Weckbecker, *Amino Acids*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2012**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
18. T. Ilkenhans, B. Herzog, T. Braun, and R. Schlögl, *Journal of Catalysis*, **1995**. 153(2): p. 275-292.
19. G. Busca, F. Cavani, E. Etienne, E. Finocchio, A. Galli, G. Selleri, and F. Trifirò, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1996**. 114(1-3): p. 343-359.
20. W.F. Maier, K. Stöwe, and S. Sieg, *Angewandte Chemie*, **2007**. 119(32): p. 6122-6179.
21. R. Schlögl, *Angewandte Chemie International Edition Engl*, **2015**. 54(11): p. 3465-520.
22. G. Prieto and F. Schüth, *Journal of Catalysis*, **2015**. 328: p. 59-71.
23. G. Mestl, *Topics in Catalysis*, **2006**. 38(1-3): p. 69-82.
24. M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, and R. Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**. 174(1-2): p. 169-185.
25. J. Tichý, *Applied Catalysis A: General*, **1997**. 157(1-2): p. 363-385.
26. C. Qiu, C. Chen, S. Ishikawa, T. Murayama, and W. Ueda, *Topics in Catalysis*, **2014**. 57(14-16): p. 1163-1170.
27. J. Kunert, A. Drochner, J. Ott, H. Vogel, and H. Fueß, *Applied Catalysis A: General*, **2004**. 269(1-2): p. 53-61.

28. T.V. Andrushkevich, L.M. Plyasova, G.G. Kuznetsova, V.M. Bondareva, T.P. Gorshkova, I.P. Olenkova, and N.I. Lebedeva, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1979**. 12(4): p. 463-467.
29. C. Schmitt, L. Giebeler, R. Schierholz, S. Endres, C. Fasel, H. Vogel, and H. Fuess, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **2007**. 221(11-12): p. 1525-1548.
30. L. Giebeler, P. Kampe, A. Wirth, A.H. Adams, J. Kunert, H. Fuess, and H. Vogel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**. 259(1-2): p. 309-318.
31. G. Mestl, C. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, and R. Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**. 162(1-2): p. 463-492.
32. S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, and H. Vogel, *Applied Catalysis A: General*, **2007**. 325(2): p. 237-243.
33. G. Schimanke, M. Martin, J. Kunert, and H. Vogel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2005**. 631(6-7): p. 1289-1296.
34. R. Schlögl, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, U. Wild, D. Frickel, T. Ressler, R.E. Jentoft, J. Wienold, G. Mestl, A. Blume, O. Timpe, and Y. Uchida, *Topics in Catalysis*, **2001**. 15(2-4): p. 219-228.
35. T.V. Andrushkevich, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **1993**. 35(2): p. 213-259.
36. J. Tichy and J. Machek, *Catalysis Letters*, **1992**. 15(4): p. 401-404.
37. A.F. Hollemann, E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Vol. 102. **2007**, Berlin: Walter de Gruyter.
38. R. Enjalbert and J. Galy, *Acta Crystallographica Section C*, **1986**. 42(11): p. 1467-1469.
39. *Diamond 4.4.0*, Crystal Impact GbR Bonn, **2017**.
40. R. Knorr and U. Müller, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1995**. 621(4): p. 541-545.
41. L. Kihlberg, *Acta Chemica Scandinavica*, **1969**. 23: p. 1834-1835.
42. L. Kihlberg, *Acta Chemica Scandinavica*, **1959**. 13(5): p. 954-962.
43. P. Botella, B. Solsona, J.M. López Nieto, P. Concepción, J.L. Jordá, and M.T. Doménech-Carbó, *Catalysis Today*, **2010**. 158(1-2): p. 162-169.
44. E. Rödel, O. Timpe, A. Trunschke, G.A. Zenkovets, G.N. Kryukova, R. Schlögl, and T. Ressler, *Catalysis Today*, **2007**. 126(1-2): p. 112-118.
45. S. Knobl, G.A. Zenkovets, G.N. Kryukova, O. Ovsitser, D. Niemeyer, R. Schlögl, and G. Mestl, *Journal of Catalysis*, **2003**. 215(2): p. 177-187.
46. T. Ekström and M. Nygren, *Acta Chemica Scandinavica*, **1972**. 26: p. 1827-1835.
47. T. Ekström and R.J.D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry*, **1976**. 19: p. 125-133.
48. S. Ishikawa and W. Ueda, *Catalysis Science & Technology*, **2016**. 6(3): p. 617-629.
49. B. Chu, H. An, X. Chen, and Y. Cheng, *Applied Catalysis A: General*, **2016**. 524: p. 56-65.
50. H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, and H. Hübner, *Catalysis Letters*, **1997**. 44(3-4): p. 153-163.
51. T.V. Andrushkevich, V.M. Bondareva, G.Y. Popova, and Y.D. Pankratiev, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1994**. 52(1): p. 73-80.
52. T. Ressler, O. Timpe, T. Neisius, J. Find, G. Mestl, M. Dieterle, and R. Schlögl, *Journal of Catalysis*, **2000**. 191(1): p. 75-85.
53. T. Ressler, J. Wienold, R.E. Jentoft, and T. Neisius, *Journal of Catalysis*, **2002**. 210(1): p. 67-83.
54. T. Ressler, R.E. Jentoft, J. Wienold, F. Girgsdies, T. Neisius, and O. Timpe, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2003**. 200: p. 165-170.
55. T. Ressler, J. Wienold, Rolf E. Jentoft, and F. Girgsdies, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2003**. 2003(2): p. 301-312.

-
56. S. Ishikawa, D. Kobayashi, T. Konya, S. Ohmura, T. Murayama, N. Yasuda, M. Sadakane, and W. Ueda, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**. 119(13): p. 7195-7206.
57. S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama, and W. Ueda, *Applied Catalysis A: General*, **2014**. 474: p. 10-17.
58. C. Chen, N. Kosuke, T. Murayama, and W. Ueda, *ChemCatChem*, **2013**. 5(10): p. 2869-2873.
59. M. Sadakane, K. Endo, K. Kodato, S. Ishikawa, T. Murayama, and W. Ueda, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**. 2013(10-11): p. 1731-1736.
60. T. Lunkenbein, F. Girgsdies, A. Wernbacher, J. Noack, G. Auffermann, A. Yasuhara, A. Klein-Hoffmann, W. Ueda, M. Eichelbaum, A. Trunschke, R. Schlögl, and M.G. Willinger, *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**. 54(23): p. 6828-6831.
61. R.K. Grasselli and A.F. Volpe, *Topics in Catalysis*, **2014**. 57(14): p. 1124-1137.
62. J. Kunert, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
63. M.E. S. Breiter, H.-G. Lintz, A. Tenten, H. Hibst, *Applied Catalysis*, **1996**. 134: p. 81-89.
64. P. Mars and D.W. van Krevelen, *Chemical Engineering Science*, **1954**. 3, Supplement 1: p. 41-59.
65. H. Vogel, R. Böhling, and H. Hibst, *Catalysis Letters*, **1999**. 62(1): p. 71-78.
66. P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haaß, A.H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, and H. Vogel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**. 9(27): p. 3577-3589.
67. J.C. Védrine, *Topics in Catalysis*, **2002**. 21(1): p. 97-106.
68. R. Grasselli, *Topics in Catalysis*, **2002**. 21(1-3): p. 79-88.
69. E.W. Arnold and S. Sundaresan, *Chemical Engineering Communications*, **1987**. 58: p. 213-230.
70. R.K. Grasselli, *Catalysis Today*, **1999**. 49: p. 141-153.
71. B. Grzybowska-Świerkosz, *Topics in Catalysis*, **2000**. 11(1): p. 23-42.
72. R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P.D. Jr., C.G. Lugmair, A.F.V. Jr., and T. Weingand, *Topics in Catalysis*, **2003**. 23: p. 5-22.
73. R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, and H. Vogel, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2000**. Volume 130: p. 1739-1744.
74. M. Estenfelder and H.G. Lintz, *Journal of Catalysis*, **2002**. 209(1): p. 177-185.
75. A.P. Vieira Soares, L.D. Dimitrov, M.C.-R.A. de Oliveira, L. Hilaire, M.F. Portela, and R.K. Grasselli, *Applied Catalysis A: General*, **2003**. 253(1): p. 191-200.
76. B. Delmon and P. Ruiz, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1987**. 35(1): p. 303-314.
77. I.E. Wachs and K. Routray, *ACS Catalysis*, **2012**. 2(6): p. 1235-1246.
78. A. Drochner, P. Kampe, N. Menning, N. Blickhan, T. Jekewitz, and H. Vogel, *Chemical Engineering & Technology*, **2014**. 37(3): p. 398-408.
79. S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, H. Vogel, and B.J.M. Etzold, *Chemical Engineering & Technology*, **2017**. 40(11): p. 2084-2095.
80. M. Heid, S. Knoche, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, B.J.M. Etzold, and H. Vogel, *ChemCatChem*, **2017**. 9(12): p. 2390-2398.
81. T. Petzold, N. Blickhan, A. Drochner, and H. Vogel, *ChemCatChem*, **2014**. 6(7): p. 2053-2058.
82. S. Endres, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
83. K.Y. Koltunov, V.I. Sobolev, and V.M. Bondareva, *Catalysis Today*, **2017**. 279, Part 1: p. 90-94.
84. G.Y. Popova, T.V. Andrushkevich, I.I. Zakharov, and Y.A. Chesalov, *Kinetics and Catalysis*, **2005**. 46(2): p. 217-226.
85. E.M. Al'kaeva, T.V. Andrushkevich, O.Y. Ovsitser, and V.D. Sokolovskii, *Catalysis Today*, **1995**. 24(3): p. 357-359.

86. J. Tichy, J. Machek, and J. Švachula, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1984**. 25(3-4): p. 231-235.
87. J. Ott, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
88. P.R. Davies, *Topics in Catalysis*, **2016**. 59(8): p. 671-677.
89. T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, and H. Vogel, *Catalysis Communications*, **2012**. 20(0): p. 25-28.
90. R.A. van Santen, I. Tranca, and E.J.M. Hensen, *Catalysis Today*, **2015**. 244: p. 63-84.
91. T. Petzold, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2015**.
92. T. Jekewitz, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2012**.
93. P. Kampe, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2007**.
94. R. Böhling, *Dissertation*, TU Darmstadt, **1997**.
95. R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, and H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik*, **1999**. 71(3): p. 226-230.
96. G.Y. Popova, T.V. Andrushkevich, and G.A. Metalkova, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1979**. 12(4): p. 469-473.
97. M. Fehlings, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
98. H. Boehnke, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
99. K. Krauß, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
100. F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, and N. Giordano, *Applied Catalysis A: General*, **1995**. 125(1): p. 39-59.
101. O.Y. Ovsitser and V.D. Sokolovskii, *Catalysis Letters*, **1993**. 17(3-4): p. 239-244.
102. V.D. Sokolovskii and O.Y. Ovsitser, *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, **1992**. 46(2): p. 415-419.
103. W. Ueda, C.-L. Chen, K. Asakawa, Y. Moro-oka, and T. Ikawa, *Journal of Catalysis*, **1986**. 101(2): p. 369-375.
104. W. Ueda, K. Asakawa, C.-L. Chen, Y. Moro-oka, and T. Ikawa, *Journal of Catalysis*, **1986**. 101(2): p. 360-368.
105. A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, and H. Vogel, *Applied Catalysis A: General*, **2005**. 289(1): p. 74-83.
106. G.W. Keulks, L.D. Krenzke, and T.M. Notermann, *Advances in Catalysis*, **1979**. 27: p. 183-225.
107. E.V. Hoefs, J.R. Monnier, and G.W. Keulks, *Journal of Catalysis*, **1979**. 57(2): p. 331-337.
108. Y. Moro-oka, W. Ueda, and K.-H. Lee, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**. 199(1): p. 139-148.
109. O.Y. Ovsitser, K.S. Guljaev, and V.D. Sokolovskii, *Catalysis Letters*, **1991**. 8(5-6): p. 379-384.
110. S. Kühn, D. Weber, M. Lerch, and T. Ressler, *ChemCatChem*, **2016**. 8(4): p. 758-766.
111. K. Tamaru, *Advances in Catalysis*, **1965**. 15: p. 65-90.
112. J.A. Schwarz and J.L. Falconer, *Application of transient techniques methanation on supported nickel catalysts*. **1990**, Elsevier.
113. C. Ledesma, J. Yang, D. Chen, and A. Holmen, *ACS Catalysis*, **2014**. 4(12): p. 4527-4547.
114. J.L. Falconer and J.A. Schwarz, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, **1983**. 25(2): p. 141-227.
115. R. Nilsson and A. Andersson, *Catalysis Today*, **1996**.
116. A. Hinz, B. Nilsson, and A. Andersson, *Chemical Engineering Science*, **2000**. 55(20): p. 4385-4397.
117. D. Creaser, B. Andersson, R.R. Hudgins, and P.L. Silveston, *Applied Catalysis A: General*, **1999**. 187(1): p. 147-160.
118. N. Dürr, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2014**.

-
119. *Quadstar 32bit Dokumentation*, INFICON AG/InProcess Instruments Gesellschaft für Prozessanalytik mbH, Bremen, **2003**.
 120. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry*, **2015**. 87(9-10).
 121. C. Qui, *Dissertation*, Hokkaido University, **2015**.
 122. T. Jekewitz, S. Endres, N. Blickhan, A. Drochner, and H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik*, **2008**. 80(9): p. 1271-1272.
 123. B. Mehlomakulu, T.T.N. Nguyen, P. Delichère, E. van Steen, and J.M.M. Millet, *Journal of Catalysis*, **2012**. 289(0): p. 1-10.
 124. M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, and R.S.C. Smart, *Applied Surface Science*, **2010**. 257(3): p. 887-898.
 125. F. Ureña-Begara, A. Crunteanu, and J.-P. Raskin, *Applied Surface Science*, **2017**. 403: p. 717-727.
 126. S. Knobl, G.A. Zenkovets, G.N. Kryukova, R.I. Maksimovskaya, T.V. Larina, N.T. Vasenin, V.F. Anufrienko, D. Niemeyer, and R. Schlogl, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**. 5(23): p. 5343-5348.
 127. M. Dieterle, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2001**.
 128. T. Ekström and M. Nygren, *Acta Chemica Scandinavia*, **1972**. 26: p. 1836-1842.
 129. T. Ekström, *Acta Chemica Scandinavia*, **1972**. 26: p. 3381-3382.
 130. T. Ekström, *Acta Chemica Scandinavia*, **1972**. 26: p. 1843-1846.
 131. E.H. Lee, *Journal of Catalysis*, **1968**. 12(3): p. 314-317.
 132. D. Samuelis, *Disstertation*, RWTH Aachen, **2008**.



8. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

β	Heizrate eines temperaturprogrammierten Experiments	/ K s ⁻¹
φ_i	Volumenanteil der Komponente i	/ Vol.-%
AA	Acrylsäure	
AcOH	Essigsäure	
ACR	Acrolein	
Bus	Back Panel Unit Socket – System zur Datenverarbeitung	
BET	Stickstoffadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller	
CF_x	Kalibrierfaktor der Komponente x	
CP	konzentrationsprogrammiert	
CPO	konzentrationsprogrammierte Oxidation	
CPR	konzentrationsprogrammierte Reduktion	
CPReaktion	konzentrationsprogrammierte Reaktion	
DRIFTS	diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy	
EB_i	Elementbilanz der Komponente i	
et al.	Et alia – lat.; und andere	
<i>ex-situ</i>	außerhalb	
F	Volumenkorrekturfaktor	
ges.	Gesamt	
HPA	Heteropolysäure	
HREM	hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop	
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry	
I_x	Ionenstrom der Komponente x	/ A
m	Masse	/ kg
M^+	Molekülkation	
MAA	Methacrylsäure	
MAC	Methacrolein	
MCD-Modus	multi component detection Modus	
MFC	Massendurchflussregler	
MIKI	Multiple instationary kinetic investigation	
MOX	Mischoxid	
MS	Massenspektrometer	

mz^{-1}	Masse pro Elementarladung	
n_i	Stoffmenge der Komponente i	/ mol
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i	/ mol s ⁻¹
OH-Gruppen	Hydroxylgruppen	
PC	Personal Computer	
PCTFE	Poly-chlor-trifluor-ethylen	
PEEK	Polyetheretherketon	
p_i	Partialdruck der Komponente i	/ Pa
PMMA	Polymethylmethacrylat	
ppm	parts per million	
PTFE	Polytetrafluorethylen	
QMS	Quadrupolmassenspektrometer	
R	universelle Gaskonstante	/ J mol ⁻¹ K ⁻¹
SE	Sekundärelektron	
REM	Rasterelektronenmikroskop	
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher	
S_i	Selektivität der Komponente i	
SSITKA	steady state isotopic transient kinetic analysis	
STP	Standardbedingungen (273,15 K, 1 bar)	
T	Temperatur	/ °C
t	Zeit	/ s
t_0	Zeitpunkt	/ s
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie	
TP	temperaturprogrammiert	
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation	
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion	
TPReaktion	temperaturprogrammierte Reaktion	
\dot{V}_{ges}	Gesamtvolumenstrom	/ L s ⁻¹
\dot{V}_i	Volumenstrom der Komponente i	/ L s ⁻¹
X_i	Umsatz der Komponente i	
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie	
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	
XRD	Röntgendiffraktometrie	
Y_i	Ausbeute der Komponente i	
z	Ladung eines Ions	

9. Anhang

9.1. Fließbild der neu aufgebauten Apparatur

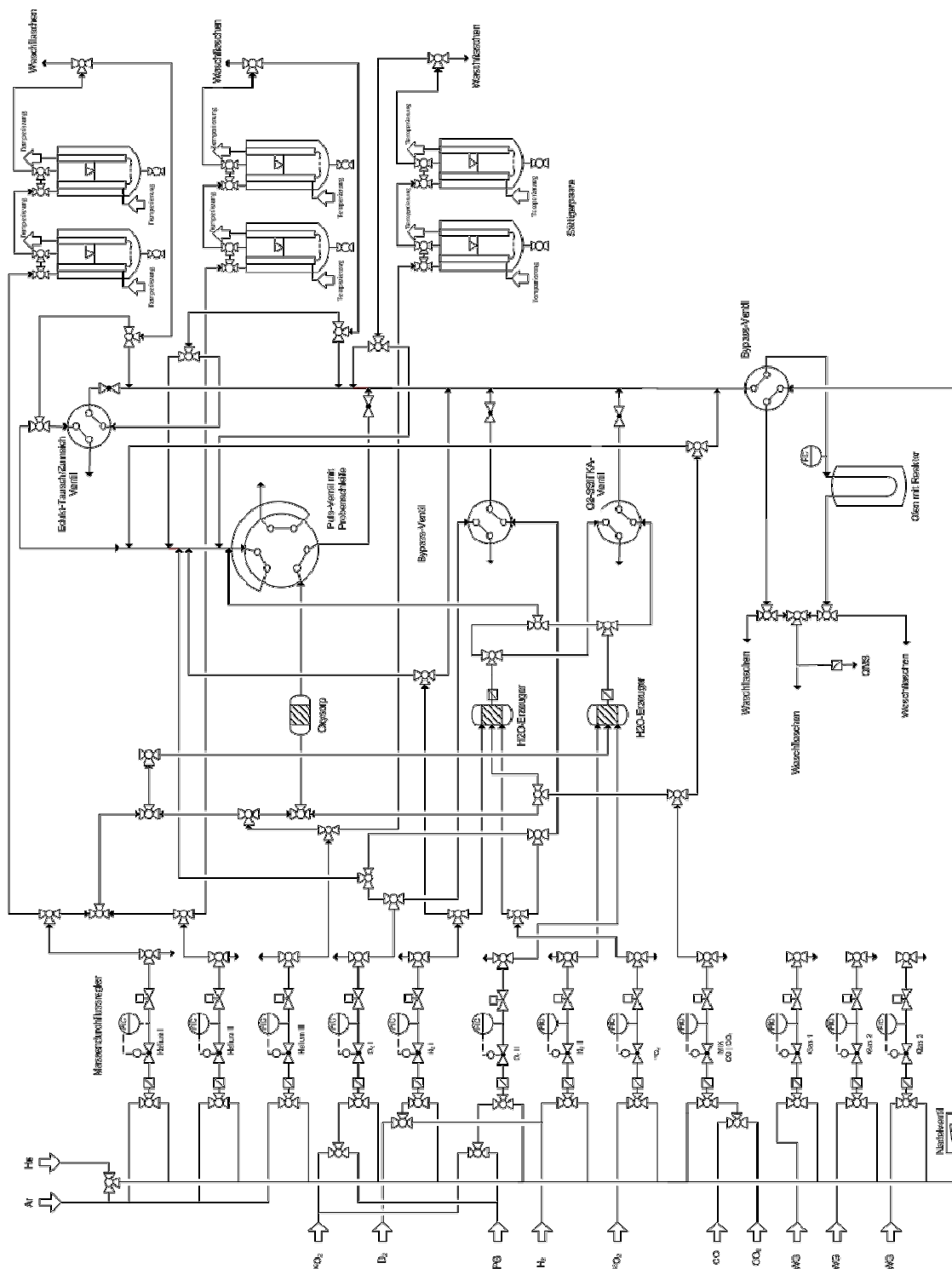


Abbildung 9.1: Fließbild der neu aufgebauten Labor-Apparatur.

9.2. Einstellungen des Massenspektrometers

9.2.1. Parameter des Massenspektrometers

Tabelle 9.1: Einstellungen des Massenspektrometers für die verschiedenen Experimente.

	Performance-Experimente	CP-Sprung und Pulse
SEV	1200 V	1200 V
Dwell	0,5 s	50 ms
Resolution	25	25
Amp. Mode	Auto-D	Auto-D
Range L	E-10	E-10
Pause-Cal.	2	1

9.2.2. Verwendete Matrizen für MCD-Messungen mit dem Massenspektrometer

Tabelle 9.2: Matrix des Massenspektrometers zur Messung von ACR-Experimenten. Aufgetragen sind die Komponenten gegen die „Masse zu Ladungsverhältnisse“ mit den jeweiligen Kalibrierfaktoren.

Komponente / Masse	2	4	18	28	32	44	55	56	60	72
AcOH	0	0	0,04233	0,07401	0	0,05762	0	0	0,2463	0
Acr	0	0	0	0,5573	0	0	0,2081	0,3107	0	0
Acs	0	0	0	0,1869	0	0,09096	0,2971	0,01102	0	0,3121
CO	0	0	0	1,638	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0,1214	0	1,251	0	0	0	0
H2	3,919	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	0	0	1,518	0	0	0	0	0	0	0
He	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	1,264	0	0	0	0	0

Tabelle 9.3: Matrix des Massenspektrometers zur Messung von MAC-Experimenten. Aufgetragen sind die Komponenten gegen die „Masse zu Ladungsverhältnisse“ mit den jeweiligen Kalibrierfaktoren.

Komponente / Masse	2	4	18	28	32	44	60	70	86
CO	0	0	0	1,638	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0,1214	0	1,251	0	0	0
H2O	0	0	1,518	0	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	1,264	0	0	0	0
H2	3,919	0	0	0	0	0	0	0	0
He	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Mac	0	0	0	0,05379	0,02037	0	0	0,3362	0
Mas	0	0	0	0	0	0,04243	0	0	0,2162
AcOH	0	0	0,04233	0,07401	0	0,05762	0,2463	0	0

9.3. Verwendete Chemikalien

Tabelle 9.4: In dieser Arbeit verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Acrolein	C ₃ H ₄ O	BASF	> 95 % ¹
Acrylsäure	C ₃ H ₄ O ₂	BASF	> 95 % ¹
Ammoniumheptamolybdat	H ₂₄ Mo ₇ N ₆ O ₂₄	Acros	> 99 %
Vanadylsulfat	VO ₂ SO ₄	Fischer Scientific	
Ammoniummetawolframat	H ₂₆ N ₆ O ₄₀ W ₁₂	Sigma Aldrich	> 85 %
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	Acros	99,8 %
Methacrolein	C ₄ H ₆ O	BASF	> 95 % ¹
Methacrylsäure	C ₄ H ₆ O ₂	BASF	> 95 % ¹
Molekularsieb 4Å	-	Sigma Aldrich	
Oxalsäure	C ₂ H ₂ O ₄	Acros	98 %
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	
Phenotiazin ²	C ₁₂ H ₉ NS	Acros	98 %
Pufferlösungen ³	-	Roth	

¹ = technisch; ² = zur Stabilisierung der ungesättigten Komponenten in den Sättigern verwendet; ³ = pH 4 und 7 (±0,02) - zum Kalibrieren einer pH-Elektrode.

Tabelle 9.5: In dieser Arbeit verwendete Reingase.

Gas	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Argon	Ar	Westphalen	5,0
Deuterium	D ₂	Sigma Aldrich	97 %
Helium	He	Westphalen	5,0
Isotopen-Sauerstoff	¹⁸ O ₂	Sigma Aldrich	98 %
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	Westphalen	
Kohlenstoffmonoxid	CO	Westphalen	3,8
Sauerstoff	O ₂	Westphalen	4,5
Stickstoff	N ₂	Linde	k.a. ⁴
Wasserstoff	H ₂	Westphalen	5,0

⁴ = kaltvergaster Stickstoff aus der Hausleitung

Neben den Reingasen aus Tabelle 9.5 wurden in dieser Arbeit ebenfalls Prüfgase zur Kalibrierung der verwendeten Analytik benötigt (vgl. Kapitel 4.1.4). Diese sind in Tabelle 9.6 aufgelistet.

Tabelle 9.6: In dieser Arbeit zur Kalibrierung der Analytik verwendete Prüfgase.

Prüfgas	Zusammensetzung	Hersteller
Kohlenstoffdioxid in Helium	4 % CO ₂ in He	Westphalen
Kohlenstoffmonoxid in Helium	4 % CO in He	Westphalen
Sauerstoff in Helium	10 % O ₂ in He	Westphalen
Wasserstoff in Helium	7 % H ₂ in He	Westphalen

9.4. Betriebsparameter der Sättigerstationen

Tabelle 9.7: Betriebsparameter der Sättigerstationen für die Dosierung der bei Raumtemperatur flüssigen Komponenten.

Parameter	ACR	AA	MAC	MAA	AcOH
$T_{s1} / ^\circ\text{C}$	0,0	70	16,0	80,0	40,0
$T_{s2} / ^\circ\text{C}$	-1,5	69,2	14,2	78,0	37,0
$T_{\text{intern}} / ^\circ\text{C}$	-1,0	69,0	15,7	77,7	36,8
$\dot{V}_{\text{He}} / \text{mL min}^{-1}$	8,8	8,0	7,3	5,6	9,6

9.5. Parameter zur Durchführung der Pulsexperimente

Tabelle 9.8: Volumenströme der einzelnen Massendurchflussregler für die CPR-Pulsexperimente mit unterschiedlichen Stoffmengen an Acrolein pro Puls. Die MFC zwei und drei bilden den kontinuierlichen Inertgasfeed, während die MFC eins und neun die Pulssammelleitung mit Acrolein und Intergas beladen.

Stoffmenge ACR pro Puls	MFC 2	MFC 3	MFC 1	MFC 9
$1,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	10	10	9 + 1	10
$1,61 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	10	10	9 + 1	5
$2,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	10	10	9 + 1	0

Der Gesamtvolumenstrom, welcher in den Reaktor und somit durch den Katalysator geleitet wird, beträgt während eines jeden Experiments 20 mL min^{-1} (STP) und setzt sich aus den MFC 2 und 3 zusammen.

Reduktionspulse mit Wasserdampf in der Gasphase

Tabelle 9.9: Volumenströme der einzelnen Massendurchflussregler für die Inertgasdosierung während der CPR-Pulsexperimente mit und ohne Wasserdampf in der Gasphase. Die Pulssammelleitung wird analog der Einstellungen aus Tabelle 9.8 beladen.

Experiment	MFC 2	MFC 3	MFC 5 (H ₂)	MFC 6 (O ₂)
0 % H ₂ O	10	10	0	0
10 % H ₂ O	8	10	2	0,99

Reduktionspulse mit Acrylsäure

Tabelle 9.10: Volumenströme der einzelnen Massendurchflussregler für die CPR-Pulsexperimente mit Acrylsäure. Die MFC eins und drei bilden den kontinuierlichen Inertgasfeed, während die MFC zwei und neun die Pulssammelleitung mit Acrylsäure und Intergas beladen.

Stoffmenge AA pro Puls	MFC 1	MFC 3	MFC 2	MFC 9
$0,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	10	10	8 + 1	11

Reduktionspulse mit Methacrolein

Tabelle 9.11: Volumenströme der einzelnen Massendurchflussregler für die CPR-Pulsexperimente mit Methacrolein. Die MFC eins und drei bilden den kontinuierlichen Inertgasfeed, während die MFC zwei und neun die Pulssammelleitung mit Methacrolein und Intergas beladen

Stoffmenge MAC pro Puls	MFC 1	MFC 3	MFC 2	MFC 9
$1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	10	10	7,3+ 1	11,7

CPO-Reoxidationspulse

Tabelle 9.12: Volumenströme der einzelnen Massendurchflussregler für die CPO-Pulsexperimente zur Katalysator Reoxidation. Die MFC eins und drei bilden den kontinuierlichen Inertgasfeed, während die MFC zwei und neun die Pulssammelleitung mit Sauerstoff und Inertgas.

Stoffmenge O pro Puls	MFC 1	MFC 3	MFC 2	MFC 9
$2,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	10	10	8 + 2	10

9.6. Katalysatorpräparation und Charakterisierung

9.6.1. $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ – XPS Untersuchungen

Tabelle 9.13: Bindungsenergien der Atomorbitale und den daraus resultierenden Atom% der Oberfläche des präparierten Mischoxides des formalen Stöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$.

Atomorbital	Bindungsenergie / eV	Integrierte Fläche	Halbwertsbreite	Atom%
C 1s	284,8	8905	3,2	14,44
O 1s	530,8	98945	2,1	64,19
Mo 3d _{5/2}	332,9	94995	2,3	15,74
V 2P _{3/2}	517,3	11315	2,3	3,35
W 4d _{5/2}	247,7	13824	4,4	2,27

Tabelle 9.14: Bindungsenergien der Atomorbitale und den daraus resultierenden Atom% der Oberfläche des hochoxydierten Mischoxides des formalen Stöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$.

Atomorbital	Bindungsenergie / eV	Integrierte Fläche	Halbwertsbreite	Atom%
C 1s	284,7	9142	3,0	15,30
O 1s	530,7	94535	2,0	63,28
Mo 3d _{5/2}	232,7	93929	2,0	16,05
V 2P _{3/2}	517,2	10652	2,5	3,25
W 4d _{5/2}	248,2	12479	4,1	2,12

Tabelle 9.15: Bindungsenergien der Atomorbitale und den daraus resultierenden Atom% der Oberfläche des mit 5 Vol.-% ACR reduzierten Mischoxides des formalen Stöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$.

Atomorbital	Bindungsenergie / eV	Integrierte Fläche	Halbwertsbreite	Atom%
C 1s	284,8	19482	2,3	35,35
O 1s	530,8	69506	2,4	50,45
Mo 3d _{5/2}	232,8	59451	5,1	11,02
V 2P _{3/2}	516,8	5975	2,5	1,98
W 4d _{5/2}	247,3	6558	4,4	1,21

Tabelle 9.16: Bindungsenergien der Atomorbitale und den daraus resultierenden Atom% der Oberfläche des mit 5 Vol.-% MAC reduzierten Mischoxides des formalen Stöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$.

Atomorbital	Bindungsenergie / eV	Integrierte Fläche	Halbwertsbreite	Atom%
C 1s	284,8	23756	2,5	40,47
O 1s	530,8	66874	2,7	45,57
Mo 3d _{5/2}	232,8	66988	2,7	11,66
V 2p _{3/2}	516,8	3426	1,9	1,07
W 4d _{5/2}	247,3	7189	4,2	1,24

9.6.2. XRD-Analysen aus der Literatur von $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ähnlichen Katalysatoren.

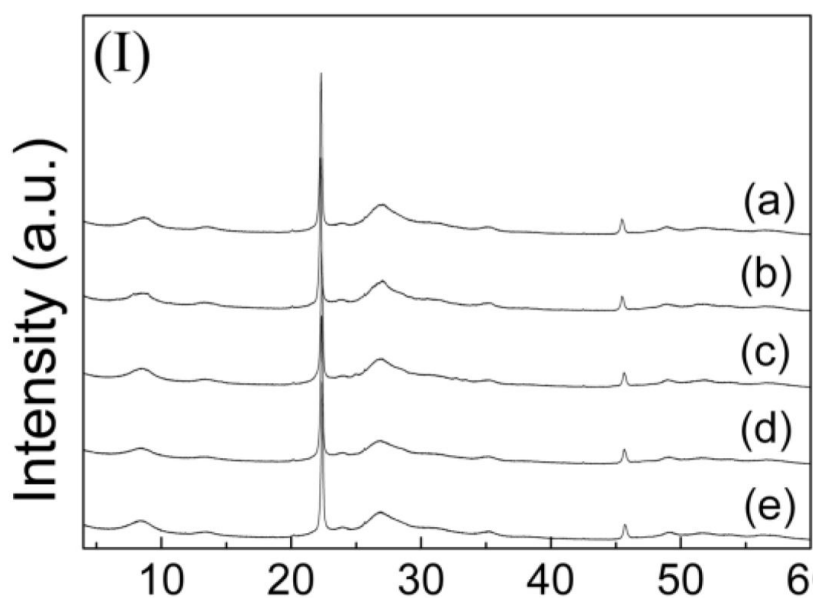


Abbildung 9.2: Röntgenstrukturanalyse von MoVW-Mischoxiden verschiedener Kompositionen. Amorphe MoVWO mit unterschiedlichen Wolframanteilen: (a) W_0 , (b) $\text{W}_{2,5}$, (c) $\text{W}_{5,0}$, (d) $\text{W}_{7,5}$, (e) W_{10} .^[121]

9.6.3. Einwaagen zur Synthese von Mischoxiden anderer Komposition

Tabelle 9.17: Einwaagen, Volumina und Stoffmengen der zur Herstellung des hydrothermal synthetisierten Mischoxides, der formalen Zielstöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_2\text{O}_x$, eingesetzten Chemikalien.

Chemikalie	Einwaage / g	Volumen / mL	Stoffmenge / mmol
Ammoniumheptamolybdat	11,322	-	64
Ammoniummetawolframat	4,383	-	16
Vanadylsulfat	4,172	-	16
Schwefelsäure (konz.)	-	3 - 4	-
wässrige Oxalsäure ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$)	-	120	48

Tabelle 9.18: Einwaagen, Volumina und Stoffmengen der zur Herstellung des hydrothermal synthetisierten Mischoxides, der formalen Zielstöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_x$, eingesetzten Chemikalien.

Chemikalie	Einwaage / g	Volumen / mL	Stoffmenge / mmol
Ammoniumheptamolybdat	11,322	-	64
Ammoniummetawolframat	1,096	-	4
Vanadylsulfat	4,173	-	16
Kupfer(II)-oxalat	0,200	-	0,8
Schwefelsäure (konz.)	-	2 - 3	-
wässrige Oxalsäure ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$)	-	120	48

9.6.4. $\text{H}_2\text{Cs}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_x$ – Heteropolysäure

Die Herstellung des HPA-Modellkatalysators erfolgt mittels Sprühtrocknung. Die zur Synthese verwendete Sprühtrocknungsanlage ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Eine genaue Beschreibung dieser Apparatur kann der Literatur^[62, 118] entnommen werden.

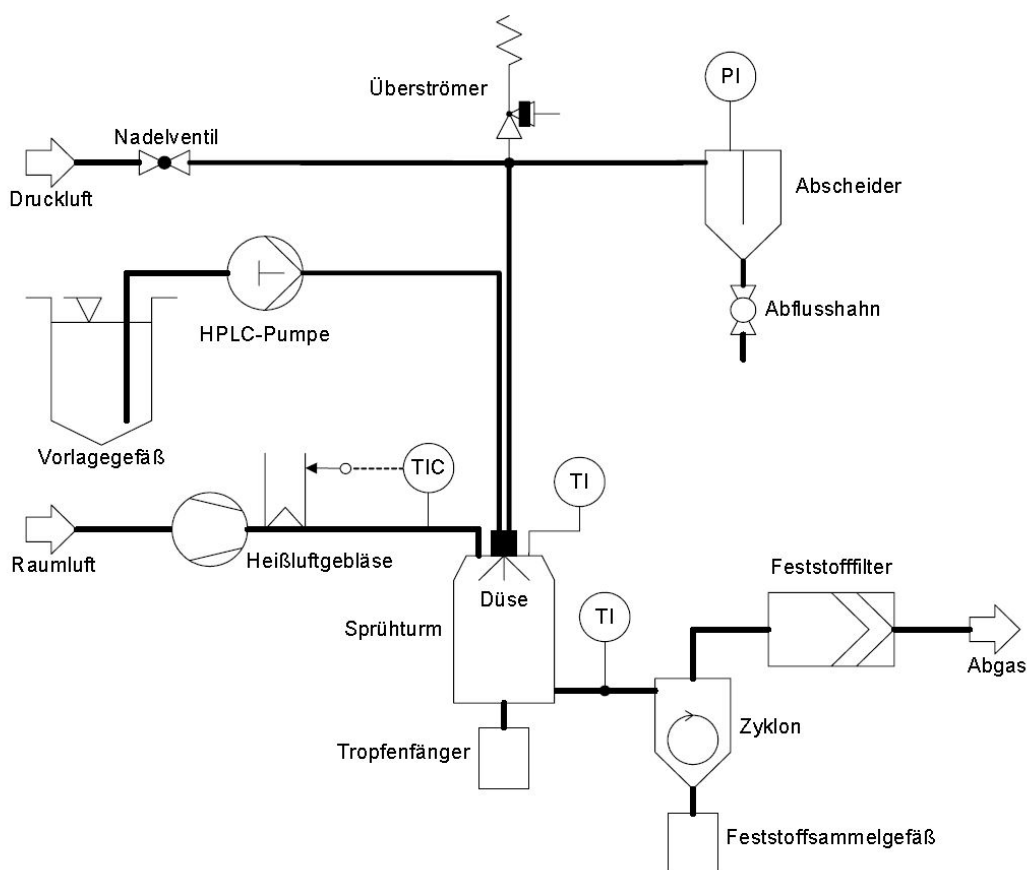


Abbildung 9.3: Vereinfachtes Fließbild der Sprühtrocknungsanlage zur Synthese von Heteropolysäuren.

In Anlehnung an die Arbeit von DÜRR dient eine Cs_2 -HPA als geeigneter Modellkatalysator für die Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden.^[118]

Synthese der Cs_2 -MolybdoVanadyl-HPA (Zielstöchiometrie: $\text{H}_2\text{Cs}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_x$)

In einen 2 L Vierhalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer ca. 1,5 L destilliertes Wasser vorgelegt und auf 50 °C erwärmt. Anschließend wird sowohl der Molybdat- als auch der Vanadatpräkursor hinzugegeben. Die genauen Einwaage und Stoffmengen können

Tabelle 9.19 entnommen werden. Der Molybdän-Präkursor löst sich schnell auf, während der Lösungsvorgang beim Vanadium-Präkursor langsam verläuft und die Lösung eine gelbliche Farbe erhält.

Tabelle 9.19: Einwaagen und Stoffmengen der zur Herstellung der Modell-HPA verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Einwaage / g	Stoffmenge / mmol
Ammoniumheptamolybdat	28,778	160
Ammoniummetavanadat	1,719	15
ortho-Phosphorsäure	3,207	33
Cäsiumnitrat	5,776	30

Nach zehnminütigem Rühren wird die Lösung auf 90 °C erwärmt. Danach werden 3,207 g H_3PO_4 (33 mmol, ortho-Phosphorsäure) und 5,776 g CsNO_3 (3 mmol, Cäsiumnitrat) zugegeben. Die Lösung wird dann für eine Stunde bei 90 °C gerührt. Im Anschluss wird die abgekühlte Präkursorlösung in die Sprühtrocknungs-Anlage überführt und diese aufgeheizt. Die Temperatur zwischen Sprühturm und Zyklon soll hierbei ca. 90 °C erreichen. Währenddessen wird ein konstanter Druckluftstrom von $12,16 \text{ mL min}^{-1}$ ($\approx 300 \text{ SKT}$) eingestellt. Die Anlage wird ca. 1 bis 2 Stunden stationär eingefahren, bevor der Feedschlauch in die Feedlösung überführt wird. Nach vollständiger Versprühung werden die gelben, pulvrigen HPA-Partikel aus dem Feststoffsammelbehälter entnommen.

Charakterisierung der Cs₂-MolybdoVanadyl-HPA

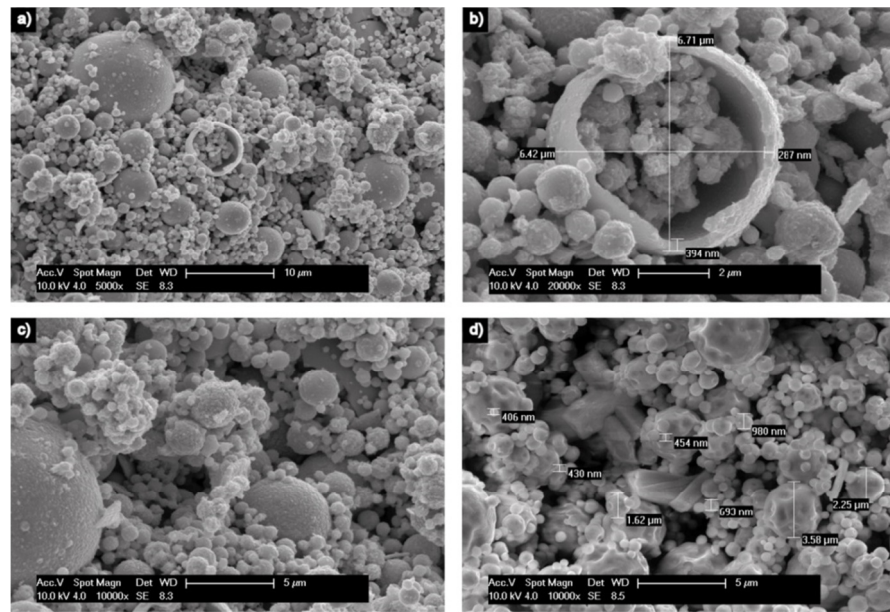


Abbildung 9.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Cs₂-HPA. (Beschleunigungsspannung 10 kV)

Die hergestellte Heteropolysäure besteht aus unterschiedlich großen Hohlkugeln, welche zum Teil aufgebrochen sind. Die erhaltenen Partikel stimmen mit jenen aus der Literatur^[118] überein.

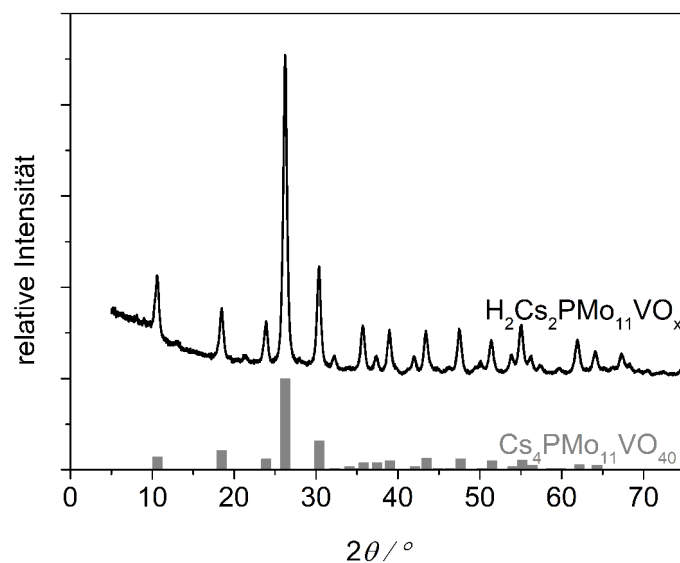


Abbildung 9.5: *Ex-situ*-XRD-Analyse der hergestellten Cs₂-HPA sowie eine Referenz (Cs₄-HPA).

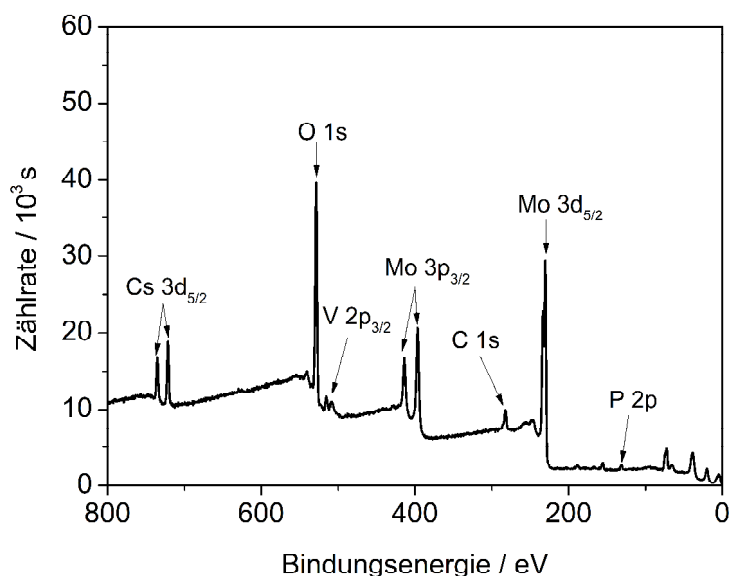


Abbildung 9.6: *Ex-situ*-XPS-Analyse der hergestellten Cs₂-HPA.

Tabelle 9.20: Bindungsenergien der Atomorbitale und den daraus resultierenden Atom% der Oberfläche der präparierten Heteropolysäure der formalen Stöchiometrie H₂Cs₂PMo₁₁VO_x.

Atomorbital	Bindungsenergie / eV	Integrierte Fläche	Halbwertsbreite	Atom%
C 1s	284,7	9464	3,1	15,21
O 1s	531,24	95443	2,8	61,34
Cs 3d _{5/2}	724,2	31438	2,7	2,92
P 2p	134,2	1345	2,7	1,66
Mo 3d _{5/2}	233,2	106279	5,1	17,44
V 2p _{3/2}	518,2	4875	2,5	1,43

Die per *Ex-situ*-XPS-Analyse ermittelte Oberflächenzusammensetzung der hergestellten Heteropolysäure H_xCs_{1,8}P_{1,0}Mo₁₁V_{0,9}O_{38,7} entspricht, im Rahmen der Messgenauigkeit, der Zielzusammensetzung von H₂Cs₂PMo₁₁VO_x.

Die Bestimmung der BET-Oberfläche mittels Stickstoffphysisorption gelang nicht, da sich die Partikel während der Vorbehandlung (vgl. Kapitel 4.2.3) veränderten. In der Literatur^[118] sind für ähnliche Heteropolysäuren jedoch Werte zwischen 2 und 38 m² g⁻¹ angegeben.

9.7. Gleichungen zur Auswertung der Performance-Experimente

Elementbilanzen

Analog zu den in Kapitel 4.4.4 aufgeführten Elementbilanzen lassen sich diese auch unter Verwendung des Volumenkorrekturfaktors F berechnen. Hierzu werden für die beiden Selektivoxidationen die folgenden Gleichungen benötigt:

$$EB_C = \frac{(3 \cdot \varphi_{ACR}^{aus} + 3 \cdot \varphi_{AA}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{AcOH}^{aus} + \varphi_{CO_2}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus}) \cdot F}{(3 \cdot \varphi_{ACR}^{ein} + 3 \cdot \varphi_{AA}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{AcOH}^{ein} + \varphi_{CO_2}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein})} \quad \text{Gleichung 9.1}$$

$$EB_H = \frac{(4 \cdot \varphi_{ACR}^{aus} + 4 \cdot \varphi_{AA}^{aus} + 4 \cdot \varphi_{AcOH}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{H_2O}^{aus}) \cdot F}{(4 \cdot \varphi_{ACR}^{ein} + 4 \cdot \varphi_{AA}^{ein} + 4 \cdot \varphi_{AcOH}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{H_2O}^{ein})} \quad \text{Gleichung 9.2}$$

$$EB_O = \frac{(\varphi_{ACR}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{AA}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{AcOH}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{CO_2}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus}) \cdot F}{(\varphi_{ACR}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{AA}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{AcOH}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{CO_2}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein})} \quad \text{Gleichung 9.3}$$

$$EB_C = \frac{(4 \cdot \varphi_{MAC}^{aus} + 4 \cdot \varphi_{MAA}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{AcOH}^{aus} + \varphi_{CO_2}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus}) \cdot F}{(4 \cdot \varphi_{MAC}^{ein} + 4 \cdot \varphi_{MAA}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{AcOH}^{ein} + \varphi_{CO_2}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein})} \quad \text{Gleichung 9.4}$$

$$EB_H = \frac{(6 \cdot \varphi_{MAC}^{aus} + 6 \cdot \varphi_{MAA}^{aus} + 4 \cdot \varphi_{AcOH}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{H_2O}^{aus}) \cdot F}{(6 \cdot \varphi_{MAC}^{ein} + 6 \cdot \varphi_{MAA}^{ein} + 4 \cdot \varphi_{AcOH}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{H_2O}^{ein})} \quad \text{Gleichung 9.5}$$

$$EB_O = \frac{(\varphi_{MAC}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{MAA}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{AcOH}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{CO_2}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus}) \cdot F}{(\varphi_{MAC}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{MAA}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{AcOH}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{CO_2}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein})} \quad \text{Gleichung 9.6}$$

9.8. Experimentelle Daten

In diesem Unterkapitel sind alle in der Arbeit verwendeten Experimente dargestellt.

9.8.1. TPReaktionen im Leerrohr

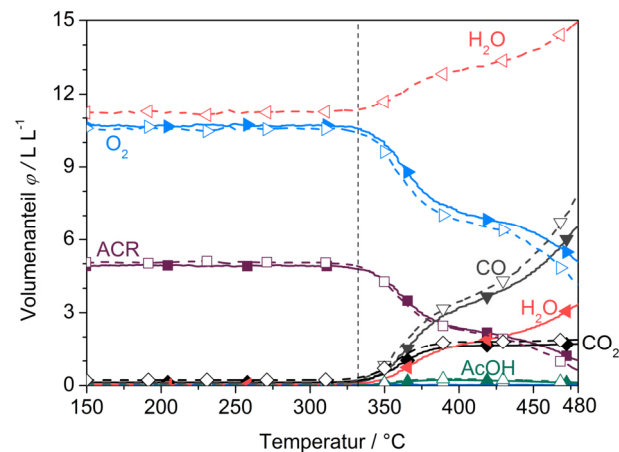


Abbildung 9.7: TPReaktionen im Leerrohr mit 5 % Acrolein, 10 % O_2 (ausgefüllte Symbole und durchgezogene Linien) und 5 % Acrolein, 10 % O_2 und 10 % H_2O (offene Symbole und unterbrochene Linie) im Leerrohr. Die Linien stellen die Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht. Die vertikale gestrichelte Linie markiert den Beginn der einsetzenden Gasphasenoxidation.

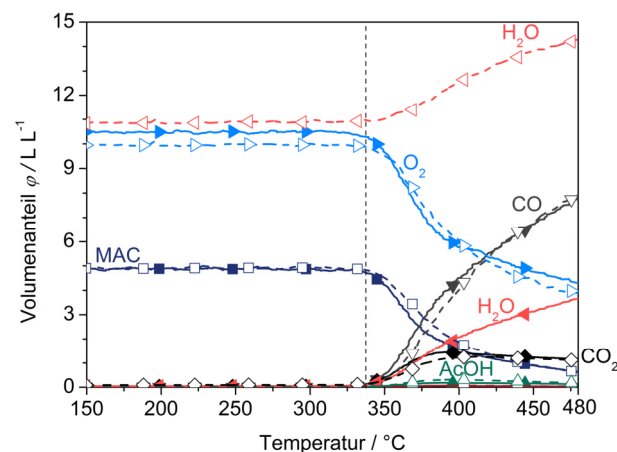


Abbildung 9.8: TPReaktionen im Leerrohr mit 5 % Methacrolein, 10 % O_2 (ausgefüllte Symbole und durchgezogene Linien) und 5 % Methacrolein, 10 % O_2 und 10 % H_2O (offene Symbole und unterbrochene Linie) im Leerrohr. Die Linien stellen die Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht. Die vertikale gestrichelte Linie markiert den Beginn der einsetzenden Gasphasenoxidation.

9.8.2. Ergebnisse der isothermen Performance-Experimente am Mischoxid

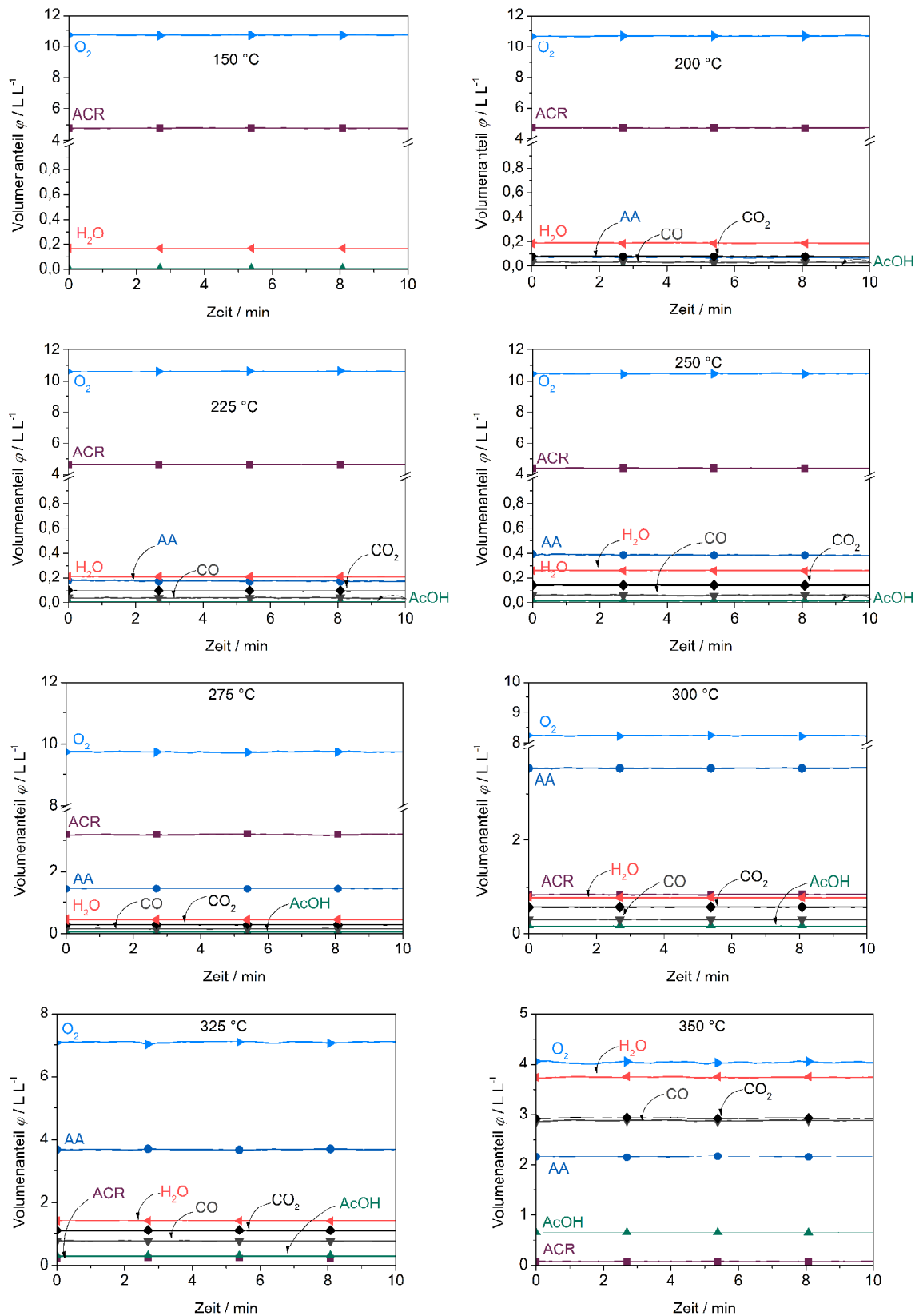


Abbildung 9.9: Volumenverläufe der isothermen Performance-Experimente mit Acrolein an 50,2 mg Mo₈V₂W_{0,5}O_x. Feed: 5 Vol.-% ACR, 10 Vol.-% O₂, 85 Vol.-% He (20 mL min⁻¹ (STP)).

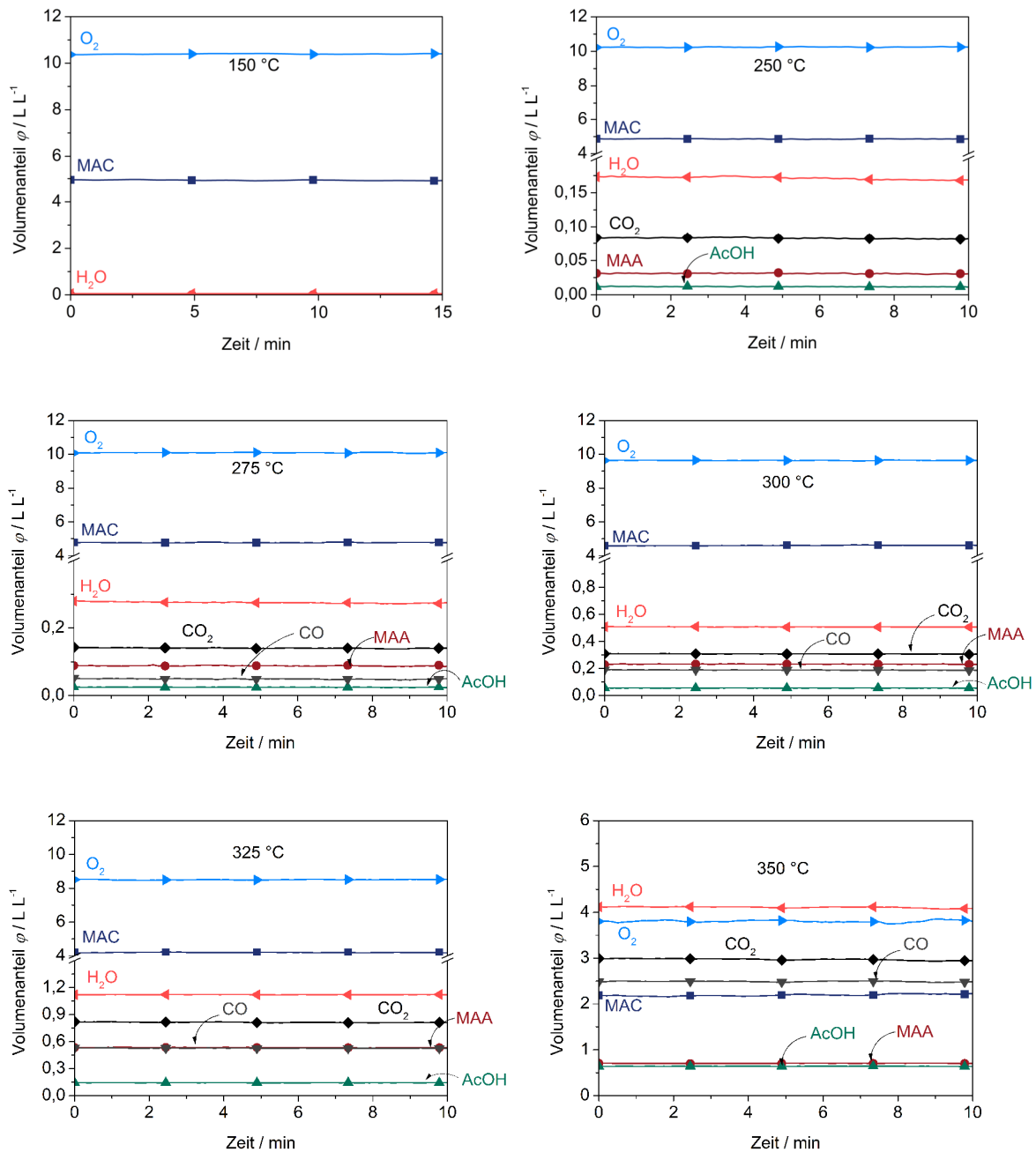


Abbildung 9.10: Volumenverläufe der isothermen Performance-Experimente mit Methacrolein an 50,2 mg Mo₈V₂W_{0,5}O_x. Feed: 5 Vol.-% MAC, 10 Vol.-% O₂, 85 Vol.-% He (20 mL min⁻¹ (STP)).

9.8.3. Performance der hergestellten HPA in den Partialoxidationen von Acrolein und Methacrolein

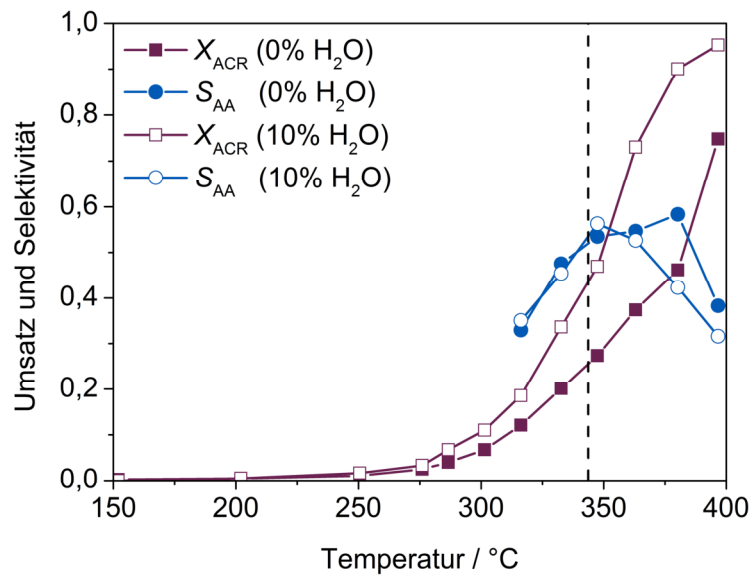


Abbildung 9.11: Performance der Modell HPA in der Acroleinoxidation mit und ohne Wasser. Einwaage 100 mg. Feed: 5 Vol.-% ACR, 10 Vol.-% O₂, 85 Vol.-% He bzw. 5 Vol.-% ACR, 10 Vol.-% O₂, H₂O 10 Vol.-%, 75 Vol.-% He (20 mL min⁻¹ (STP)). Die Vertikale gestrichelte Linie markiert den Beginn der einsetzenden Gasphasenoxidation.

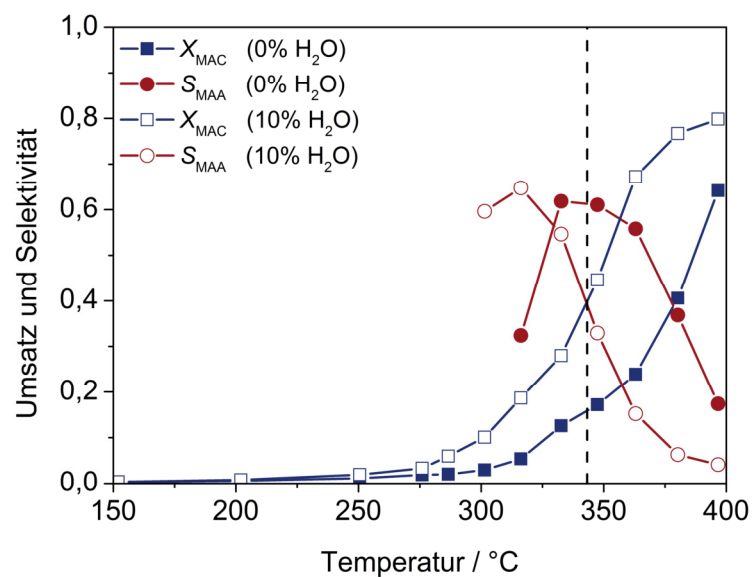


Abbildung 9.12: Performance der Modell HPA in der Methacroleinoxidation mit und ohne Wasser. Einwaage 100 mg. Feed: 5 Vol.-% MAC, 10 Vol.-% O₂, 85 Vol.-% He bzw. 5 Vol.-% MAC, 10 Vol.-% O₂, H₂O 10 Vol.-%, 75 Vol.-% He (20 mL min⁻¹ (STP)). Die Vertikale gestrichelte Linie markiert den Beginn der einsetzenden Gasphasenoxidation.

9.8.4. CPR-Sprungexperimente

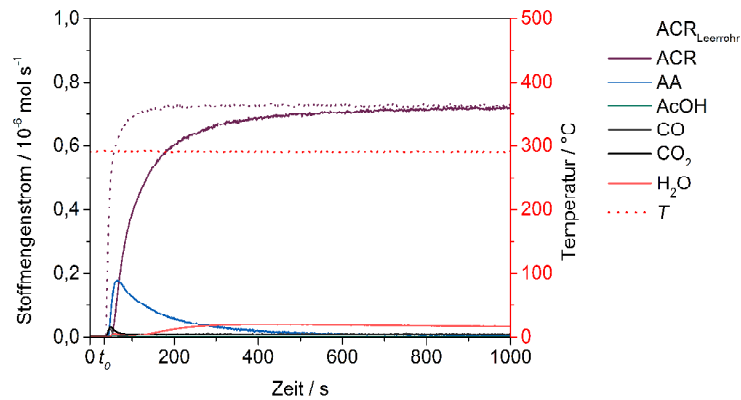


Abbildung 9.13: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Acrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 270°C .

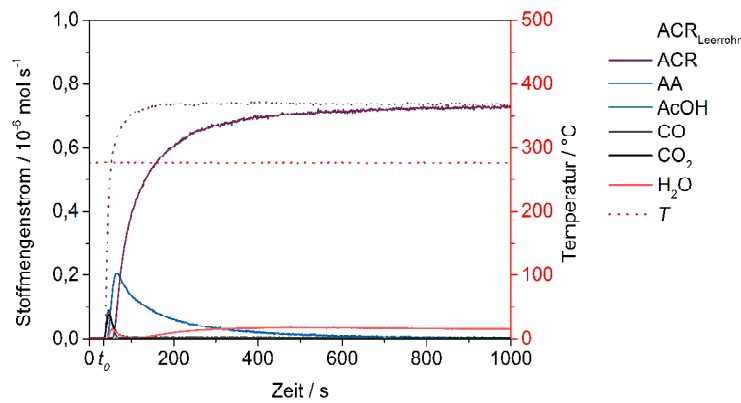


Abbildung 9.14: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Acrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 285°C .

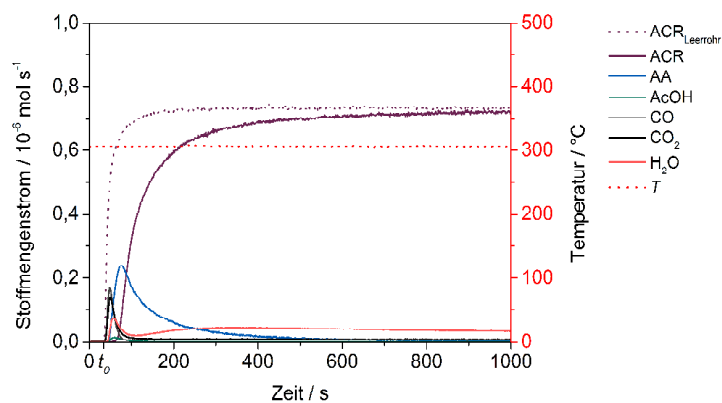


Abbildung 9.15: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Acrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 300°C .

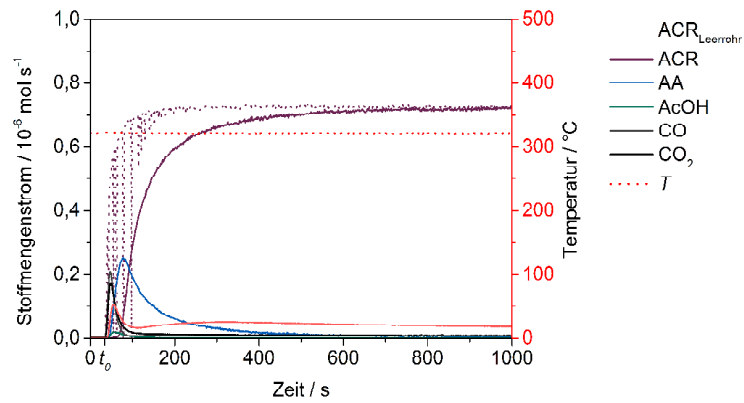


Abbildung 9.16: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Acrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an $50 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ bei 315 °C .

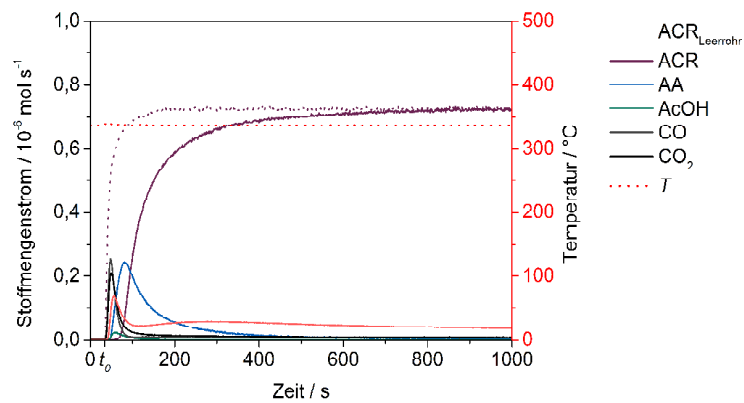


Abbildung 9.17: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Acrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an $50 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ bei 330 °C .

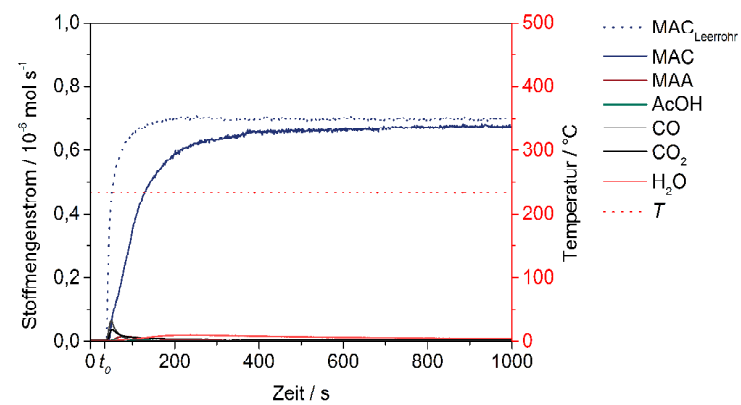


Abbildung 9.18: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Methacrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an $50 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ bei 230 °C .

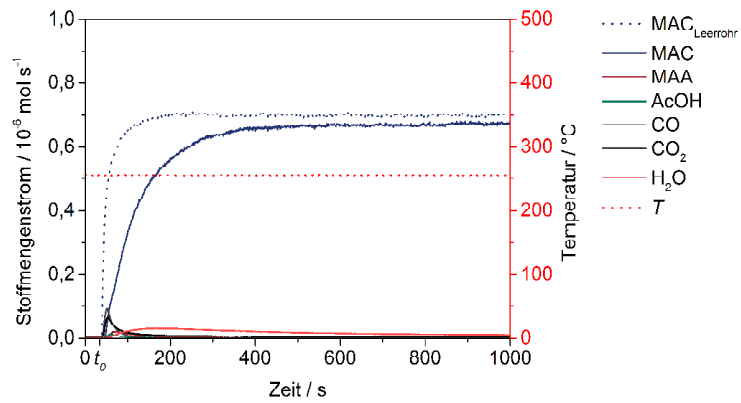


Abbildung 9.19: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Methacrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 250 °C.

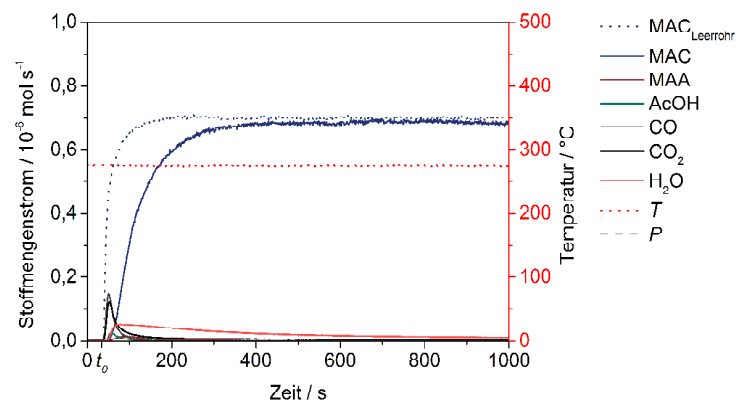


Abbildung 9.20: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Methacrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 270 °C.

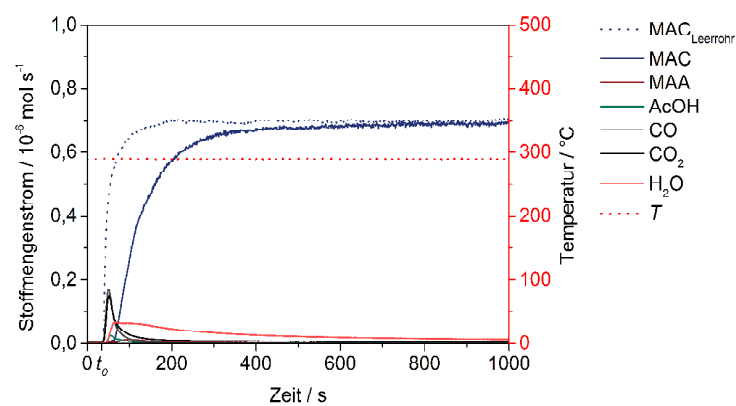


Abbildung 9.21: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Methacrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an 50 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei 285 °C.

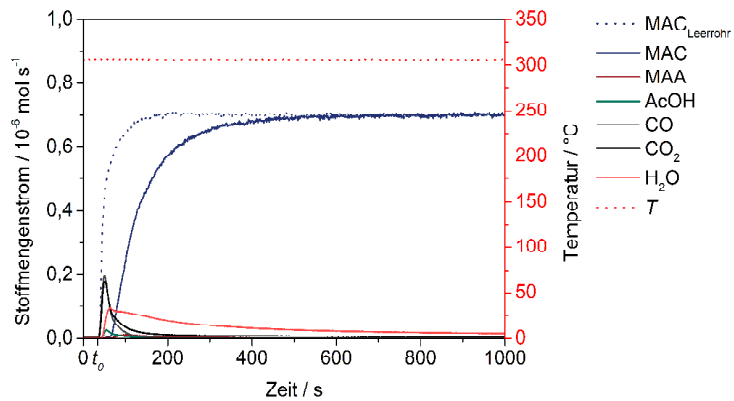


Abbildung 9.22: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Methacrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an $50 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ bei $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

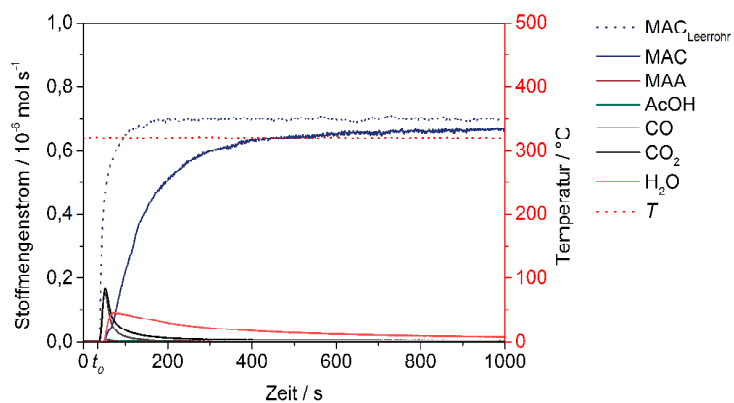


Abbildung 9.23: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Methacrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an $50 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ bei $315 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

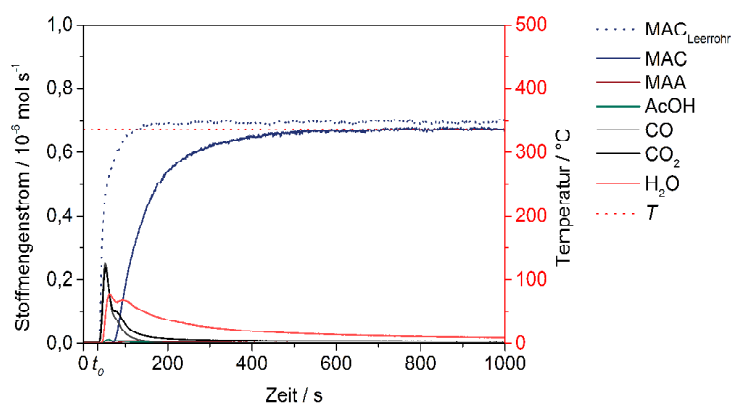


Abbildung 9.24: CPR-Sprung Experiment mit 5 Vol.-% Methacrolein (20 ml min^{-1} (STP)) im Leerrohr und an $50 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ bei $330 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

9.8.5. CPR-Pulseexperimente

Verifizierung der Analytik

Die in dieser Arbeit durchgeführten konzentrationsprogrammierten Pulsreduktionen stellten zusätzliche Anforderungen an die gewählte Analytik. Die zeitlich begrenzte Dosierung der Reduktionsmittel resultiert in einer ebenfalls zeitlich begrenzten Antwort des Systems. Diese Antwort möglichst vollständig zu erfassen erfordert eine hohe zeitliche Auflösung der Analytik. Durch den in Kapitel 4.4.1 beschriebenen MCD-Modus des eingesetzten Prozessmassenspektrometers werden pro Scan nur ausgewählte Massen für ein begrenztes Zeitfenster betrachtet. Die in dieser Arbeit ermittelten Einstellungen für Pulseexperimente (vgl. Kapitel 9.2) resultieren in Zykluszeiten von 1,2 Sekunden bei gleichbleibender Genauigkeit der Analytik im Vergleich zum stationären Parametersatz.

Anhand von Leerrohrexperimenten mit Acrolein als Reduktionsmittel wird nun auf die Genauigkeit der Analytik eingegangen. Die aus den erhaltenen Volumenanteilen berechneten Stoffmengenströme für ein solches Experiment sind beispielhaft in Abbildung 9.25 gezeigt.

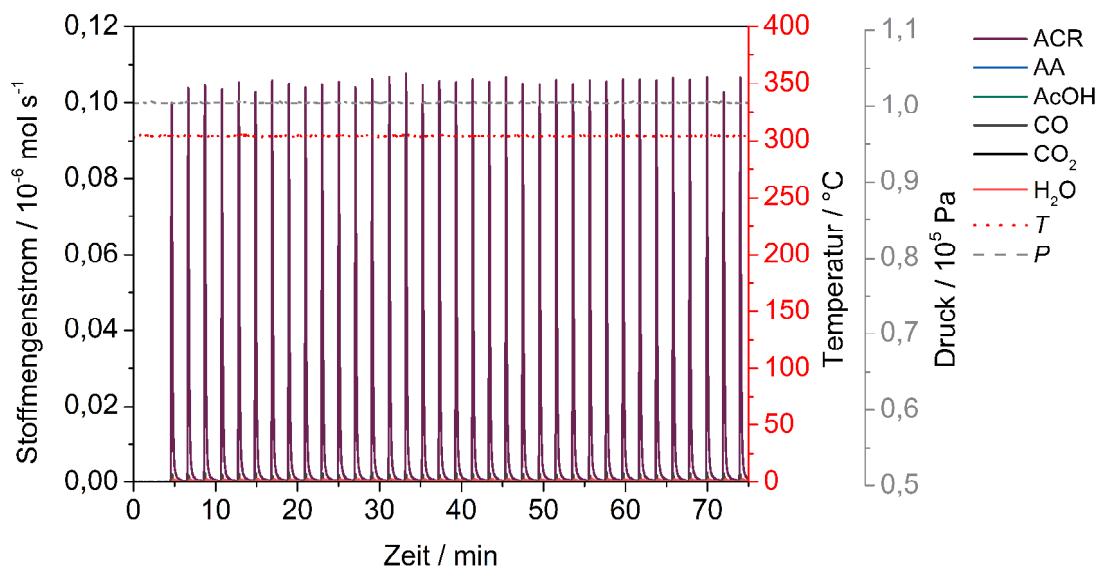


Abbildung 9.25: Verlauf der, aus den erhaltenen Volumenanteilen berechneten, Stoffmengenströme während eines Leerrohr-CPR-Pulsexperiments mit 35 Acroleinpulsen. Pulsabstand 120 s, Reaktortemperatur 300 °C, Gesamtvolumenstrom 20 mL min⁻¹ (STP).

Die resultierenden Acroleinpulse sind nahezu uniformer Gestalt. Für eine bessere Übersicht sind in Abbildung 9.26 die ersten drei Pulse vergrößert dargestellt. Weiterhin sind die aus den

Stoffmengenströmen mittels der Gleichung 4.30 integrierten Stoffmengen pro Puls aufgetragen.

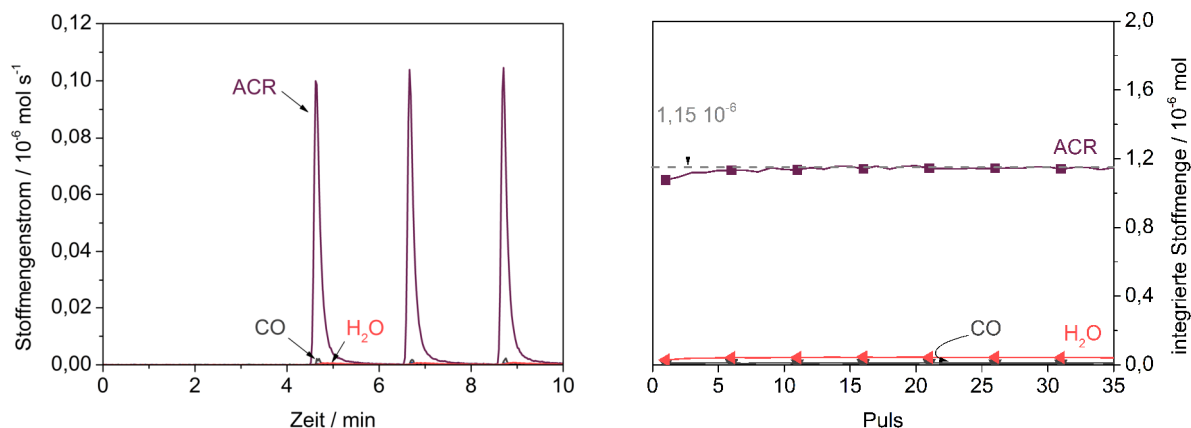


Abbildung 9.26: Vergrößerter Ausschnitt der ersten drei Leerrohrpulse (links) und integrierten Stoffmengen des CPR-Pulsexperiments im Leerrohr mit 35 Acroleinpulsen (rechts). Pulsabstand 120 s, Reaktortemperatur 300 °C, Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP).

Die vergrößerte Darstellung der Pulse zeigt, dass mit jedem Acroleinpuls geringe Mengen Wasser und Kohlenstoffmonoxid detektiert werden. Im Falle von Kohlenstoffmonoxid wird dies nicht tatsächlich detektiert, sondern resultiert aus dem angewendeten Lösungsverfahren der verwendeten Matrix (vgl. Kapitel 9.2.2). Wie bereits in Kapitel 4.4.1 beschrieben, erzeugt Acrolein, genau wie Kohlenstoffmonoxid, ein Fragment mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 28. Das angewendete Lösungsverfahren nach Givens liefert im vorliegenden Fall den kleinsten Fehler und somit die beste Lösung mit der gezeigten geringen Menge CO. Diese ist pro Puls integriert, etwa ein Prozent der integrierten Acroleinstoffmenge, und wird für die späteren Auswertungen von den erhaltenen Kohlenstoffmonoxidmengen abgezogen. Das detektierte Wasser stammt aus dem verwendeten Acrolein. Dieses wird vor der Verwendung zwar über Molekularsieb getrocknet jedoch nicht absolutiert. Auch im Falle von Wasser werden die integrierten Leerrohrstoffmengen, welche etwa drei Prozent der integrierten Acroleinstoffmenge entsprechen, von den erhaltenen Stoffmengen der Experimente mit Katalysator abgezogen. Die pro Puls integrierten Stoffmengen (siehe Abbildung 9.26, rechts) von Acrolein ergeben, mit Ausnahme der ersten fünf Pulse, einheitliche Mengen Acrolein. Der beschriebene Verlauf ist für alle durchgeführten Pulsreduktionen ähnlich. Für die Abstandsvariation mit Acrolein sind in Abbildung 9.27 die aus den Leerrohrexperimenten erhaltenen Mittelwerte der pro Puls integrierten Stoffmengen wiedergegeben.

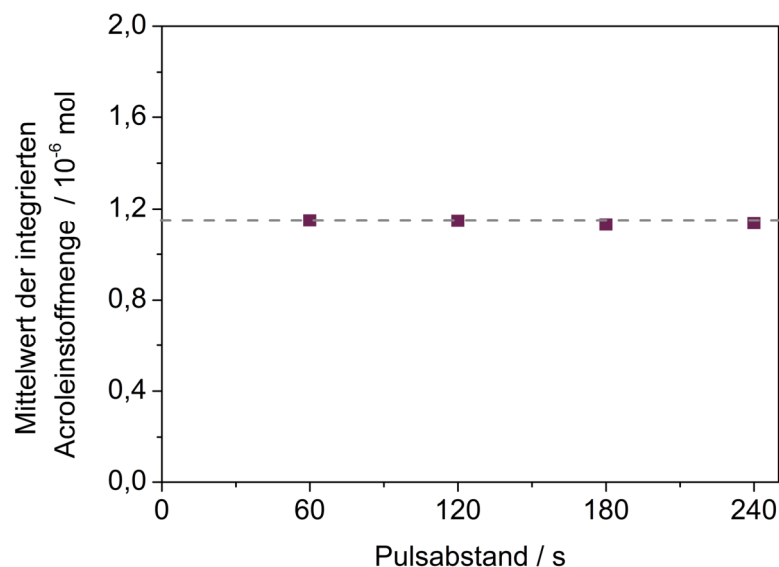


Abbildung 9.27: Vergleich der integrierten Acroleinstoffmengen aus Leerrohr-CPR-Pulsexperimenten mit verschiedenen Pulsabständen bei 300 °C. Ermittelte ACR-Stoffmenge pro Puls ist $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol. ($\dot{V}_{ges} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ (STP))

Die Mittelwerte der erhaltenen Acroleinstoffmengen liegen für alle Pulsabstände bei Werten um $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol. Die Standardabweichung der Mittelwerte hat einen Wert von $6,63 \cdot 10^{-9}$ mol. Somit eignet sich sowohl die verwendete Analytik als auch die Durchführung der Pulsexperimente (vgl. Tabelle 4.5) für reproduzierbare Pulse und Ergebnisse.

300 °C und $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol ACR pro Puls

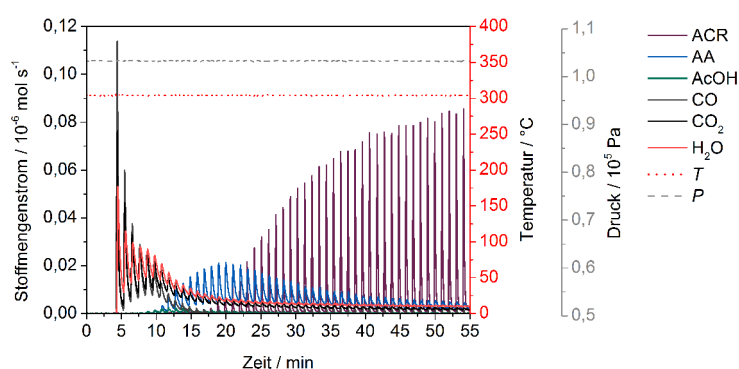


Abbildung 9.28: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 60 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

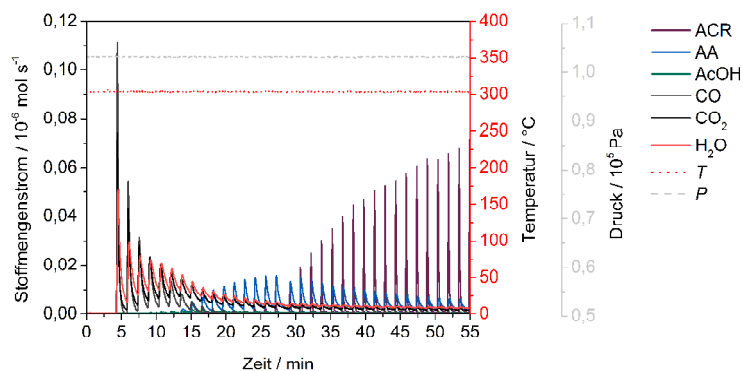


Abbildung 9.29: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 90 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

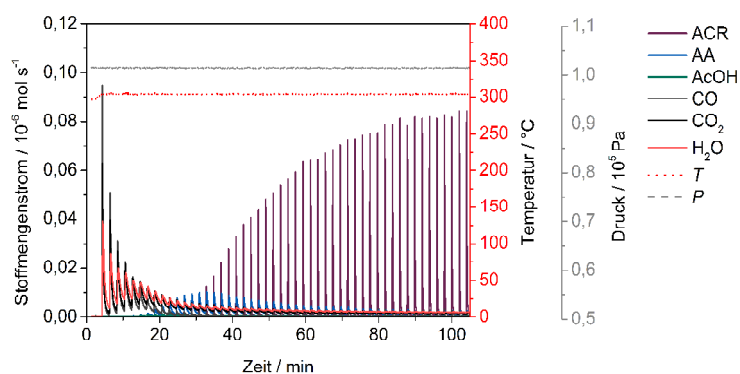


Abbildung 9.30: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 120 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

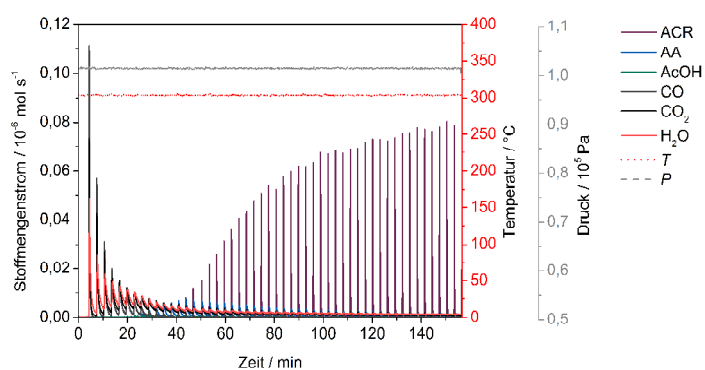


Abbildung 9.31: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 180 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

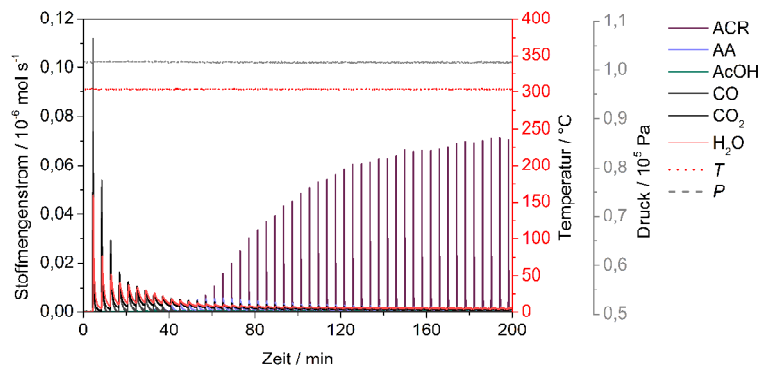


Abbildung 9.32: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 240 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

300 °C und $1,61 \cdot 10^{-6}$ mol ACR pro Puls

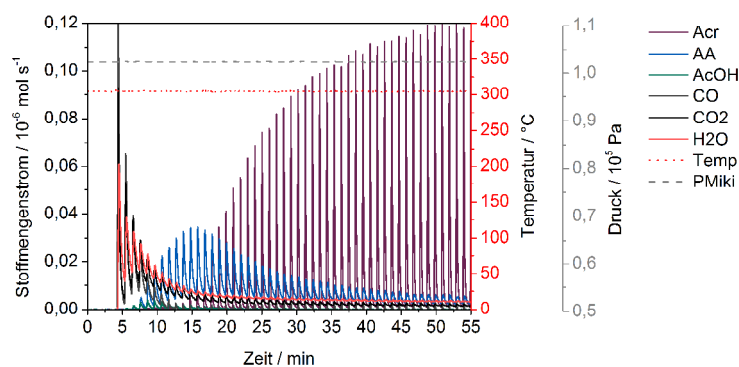


Abbildung 9.33: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 60 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,61 \cdot 10^{-6}$ mol.

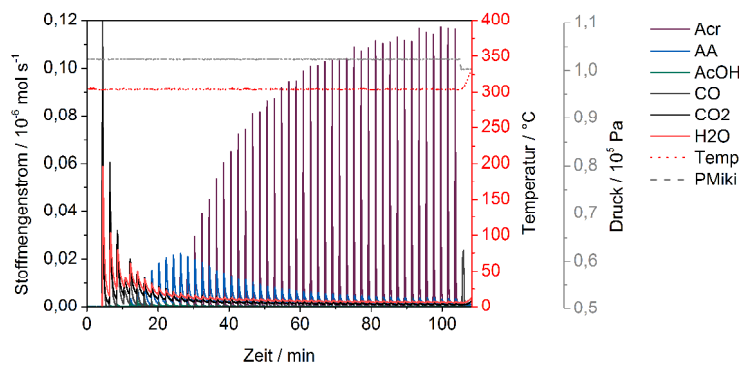


Abbildung 9.34: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 120 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,61 \cdot 10^{-6}$ mol.

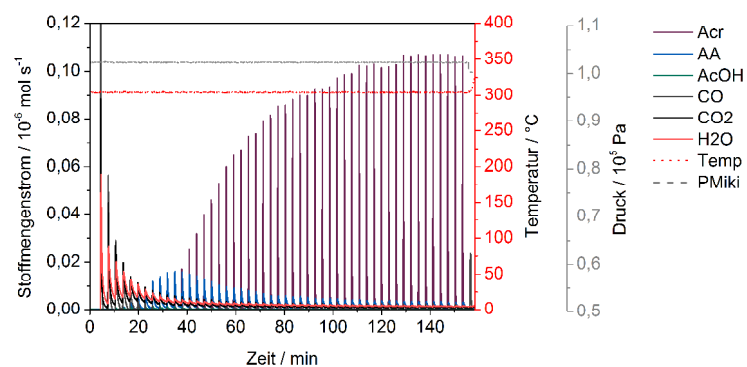


Abbildung 9.35: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 $^{\circ}\text{C}$. Pulsabstand 180 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,61 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

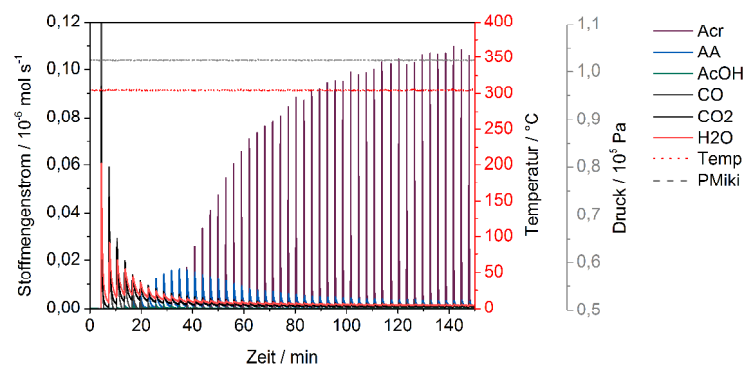


Abbildung 9.36: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 330 $^{\circ}\text{C}$. Pulsabstand 240 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,61 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

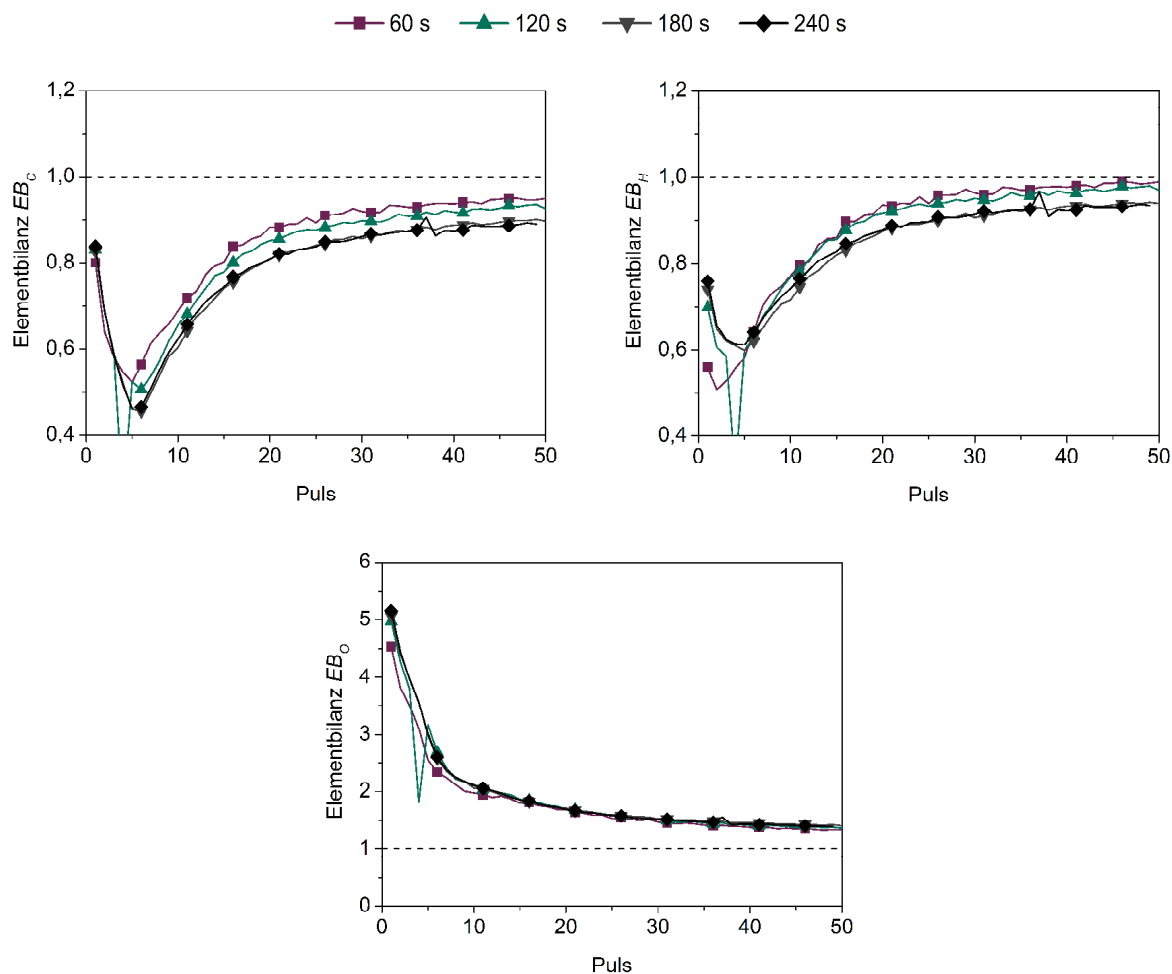


Abbildung 9.37: Verlauf der Elementbilanzen für die Pulsreduktionen mit ACR bei 300 °C. 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,61 \cdot 10^{-6}$ mol.

300 °C und $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol ACR pro Puls

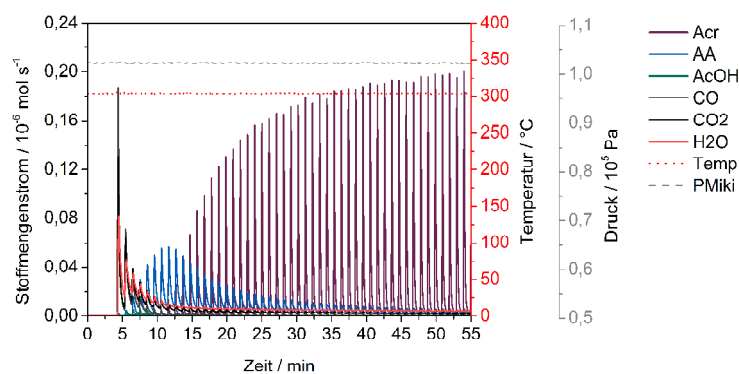


Abbildung 9.38: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 60 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol.

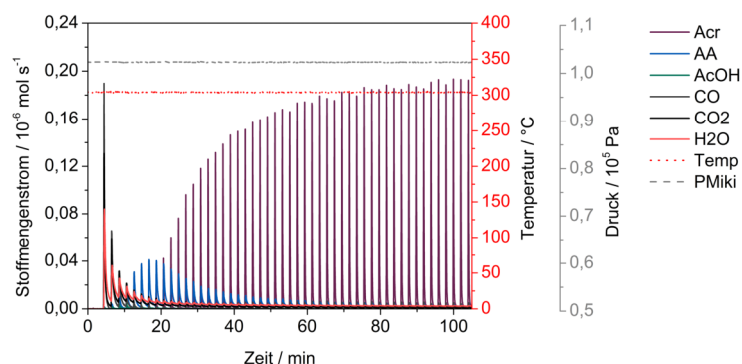


Abbildung 9.39: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 120 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol.

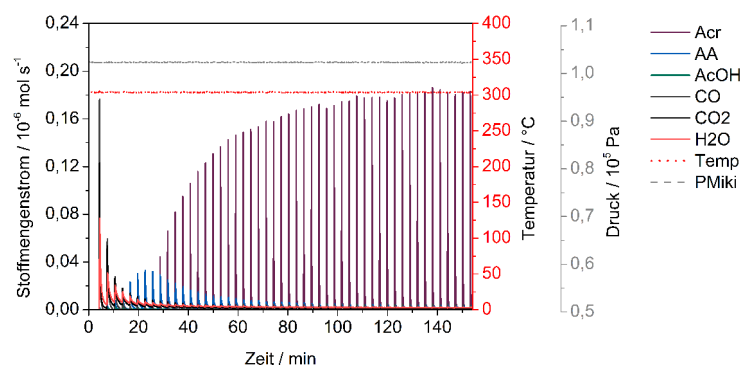


Abbildung 9.40: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 180 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol.

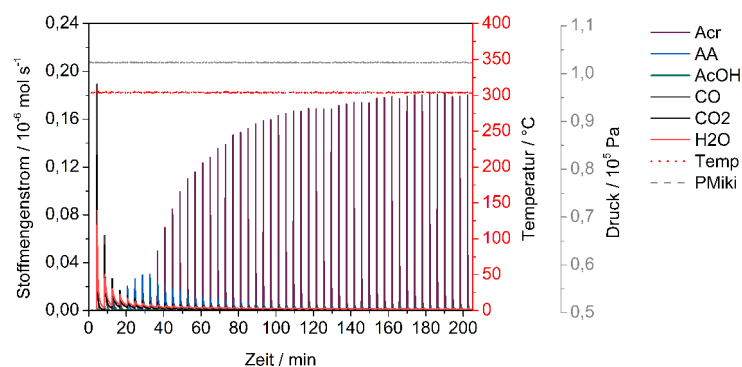


Abbildung 9.41: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 330 °C. Pulsabstand 240 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol.

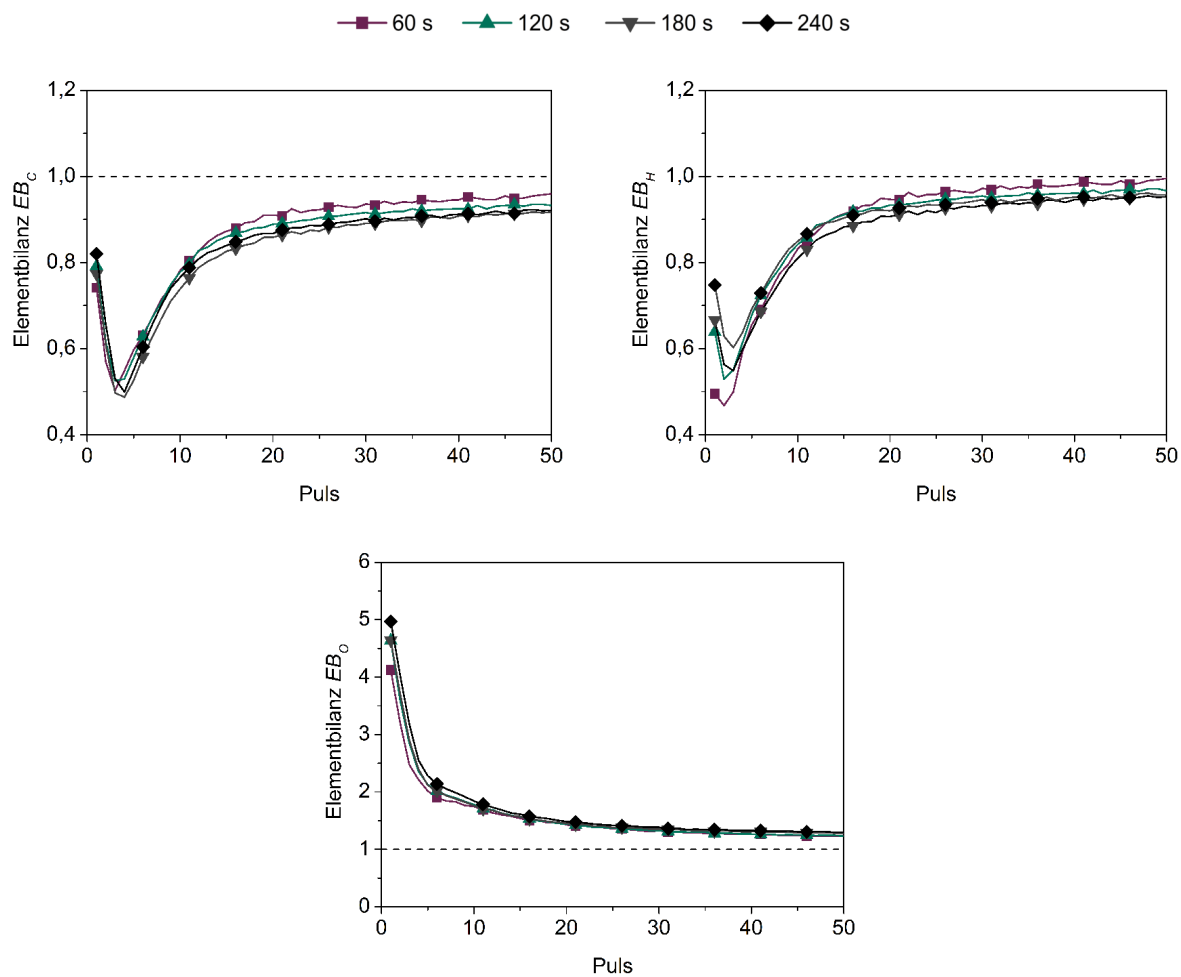


Abbildung 9.42: Verlauf der Elementbilanzen für die Pulsreduktionen mit ACR bei 300 °C. 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol.

270 °C und $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol ACR pro Puls

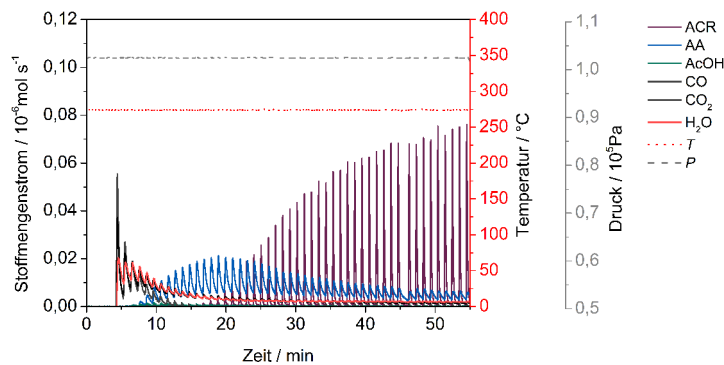


Abbildung 9.43: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 270 °C. Pulsabstand 60 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

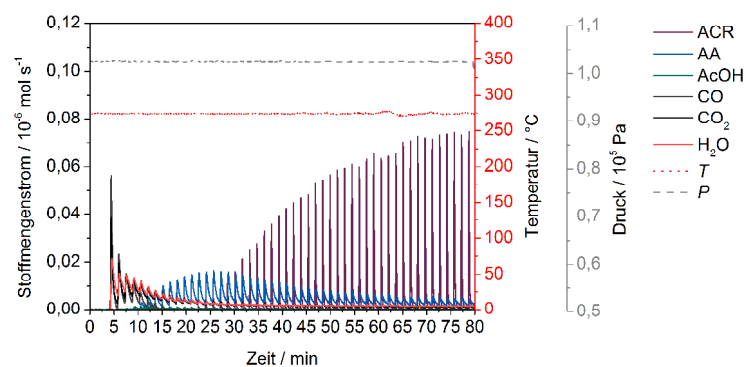


Abbildung 9.44: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 270 °C. Pulsabstand 90 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

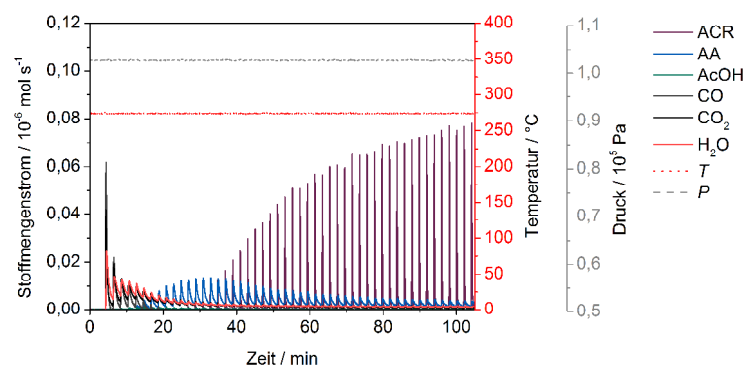


Abbildung 9.45: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 270 °C. Pulsabstand 120 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

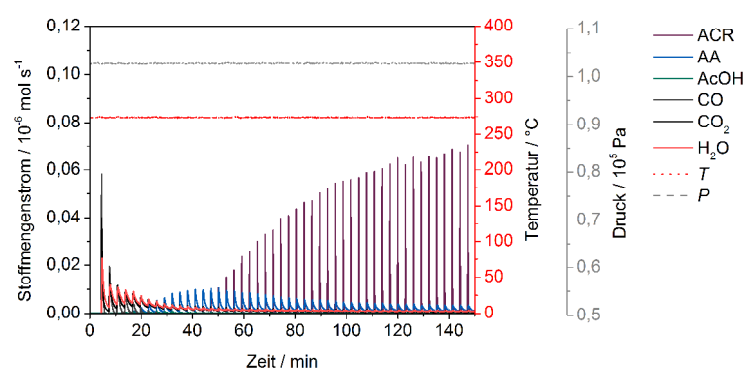


Abbildung 9.46: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 270 °C. Pulsabstand 180 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

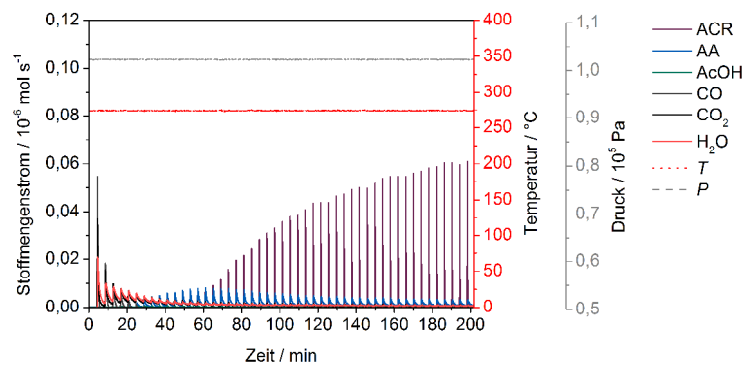


Abbildung 9.47: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 270 °C. Pulsabstand 240 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

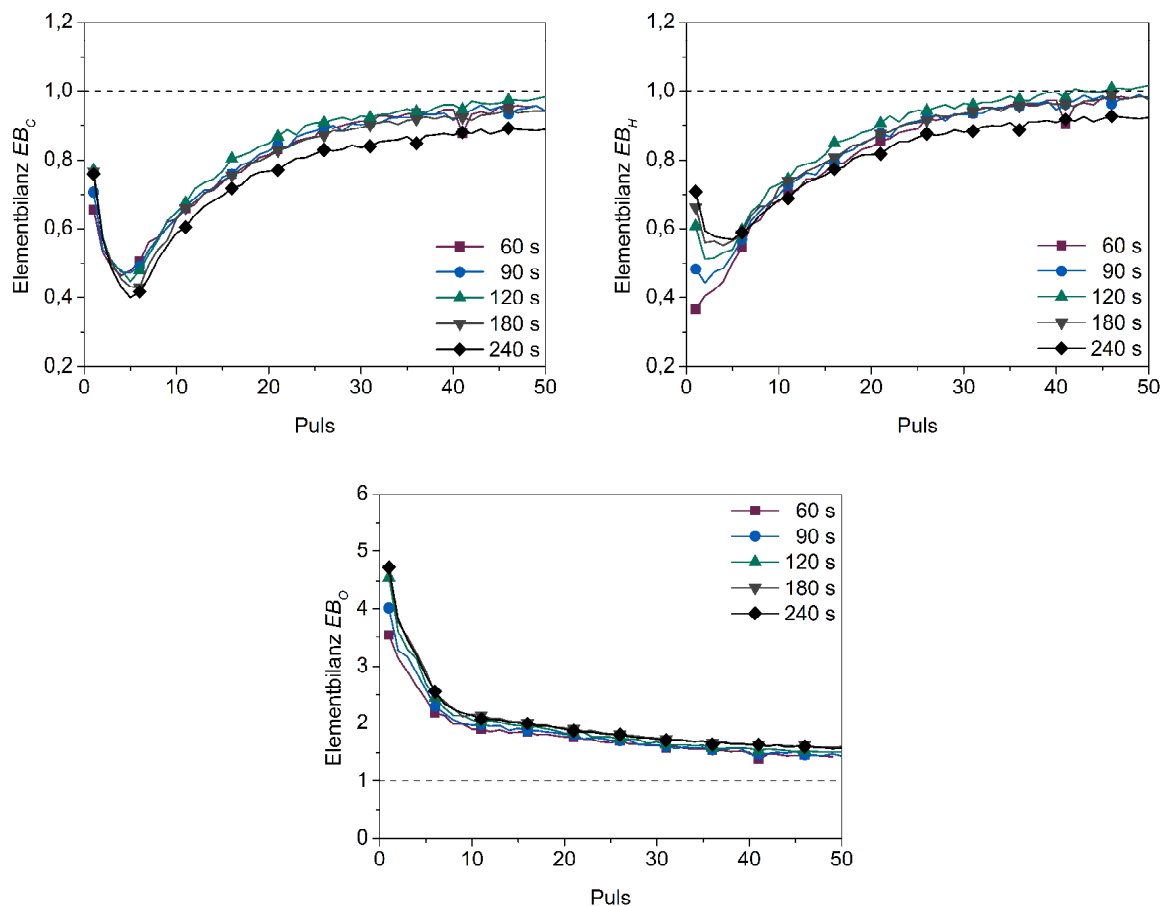


Abbildung 9.48: Verlauf der Elementbilanzen für die Pulsreduktionen mit ACR bei 270 °C. 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

330 °C und $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol ACR pro Puls

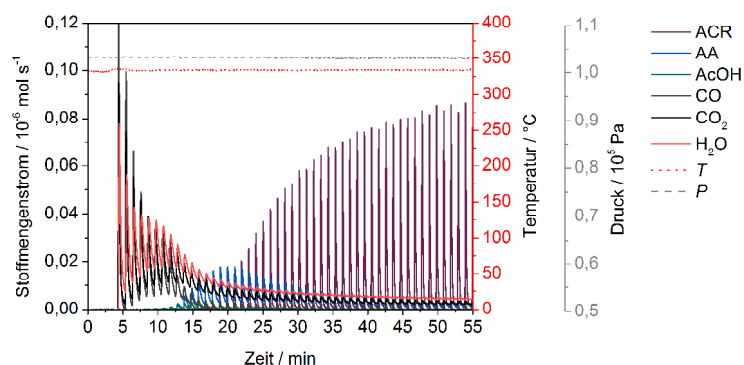


Abbildung 9.49: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 330 °C. Pulsabstand 60 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

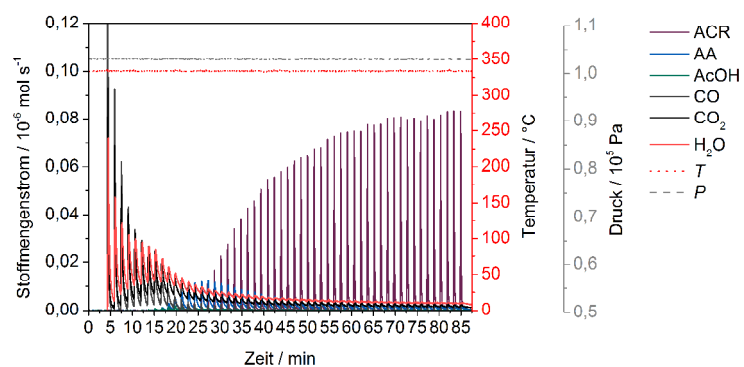


Abbildung 9.50: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 330 °C. Pulsabstand 90 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

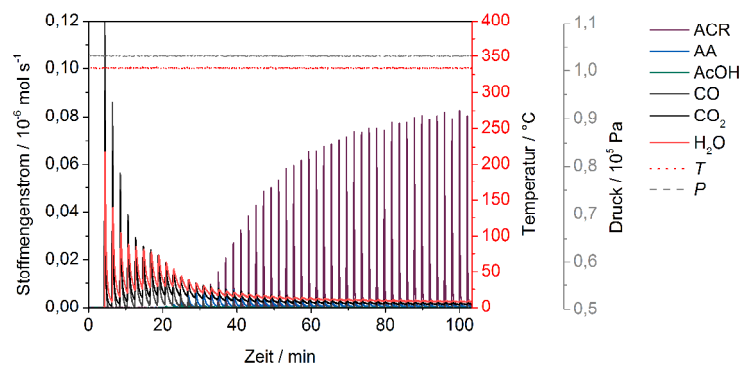


Abbildung 9.51: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 330 °C. Pulsabstand 120 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

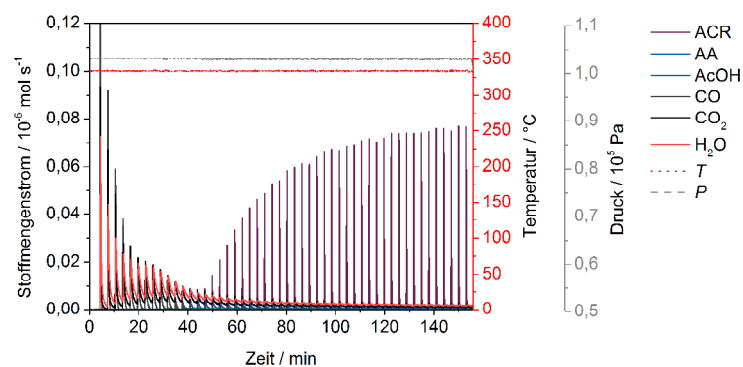


Abbildung 9.52: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 330 $^{\circ}\text{C}$. Pulsabstand 180 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

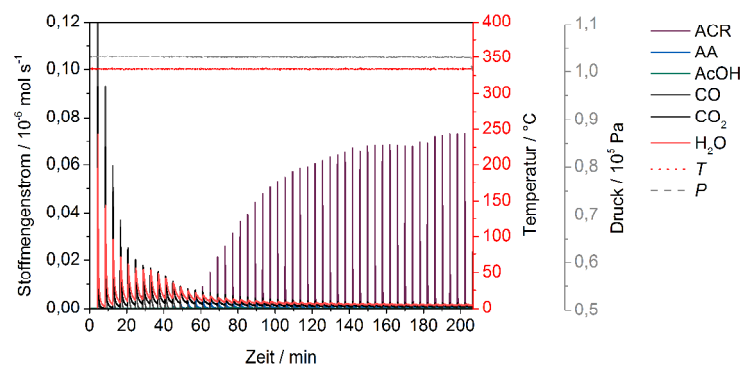


Abbildung 9.53: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 330 $^{\circ}\text{C}$. Pulsabstand 240 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

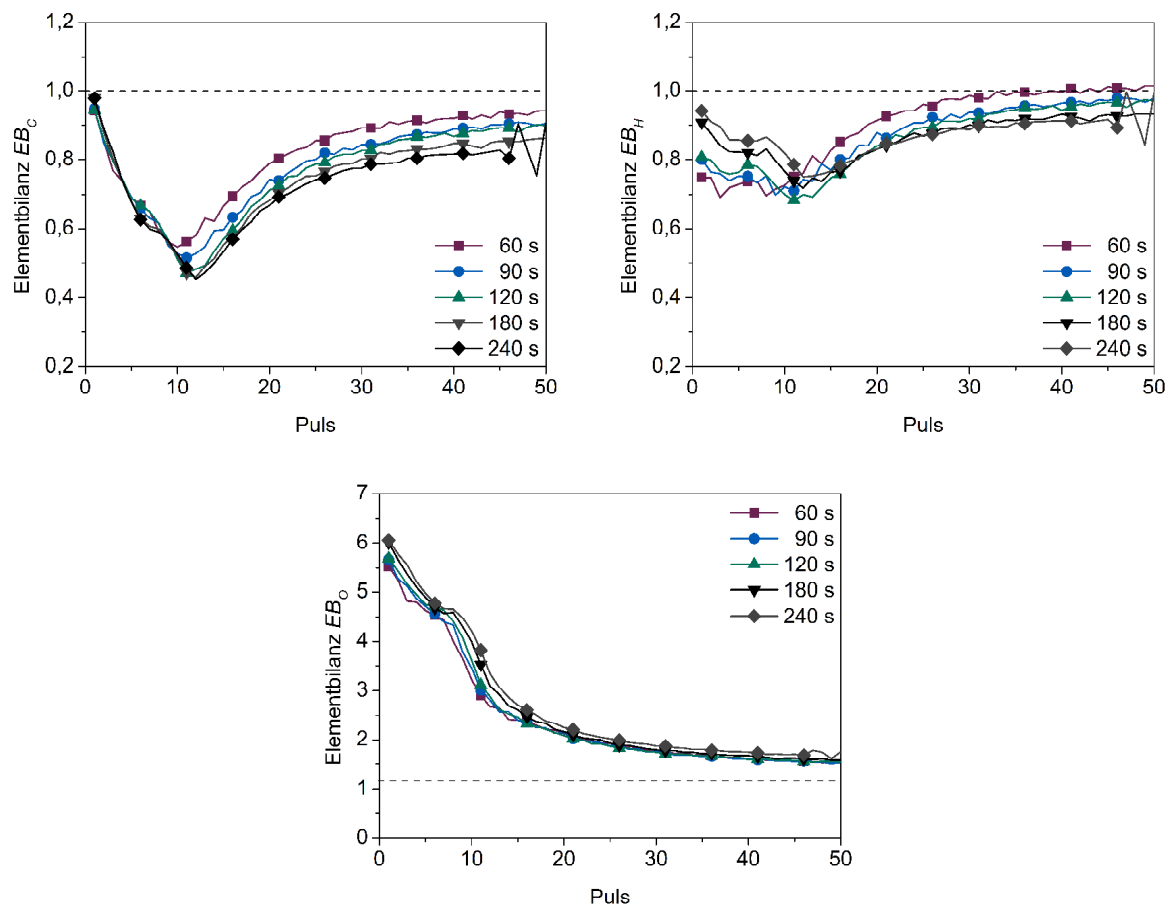


Abbildung 9.54: Verlauf der Elementbilanzen für die Pulsreduktionen mit ACR bei 330 °C. 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$
ACR-Puls-Reduktion. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol.

300 °C und $1,02 \cdot 10^{-6}$ mol ACR pro Puls und zusätzlichem Wasser

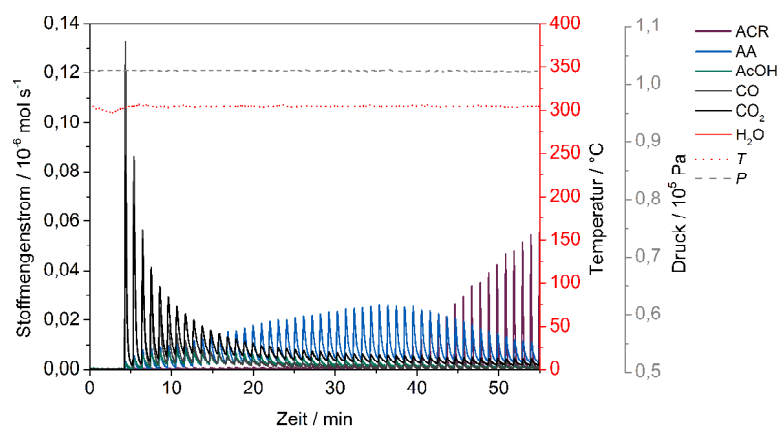


Abbildung 9.55: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 60 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,02 \cdot 10^{-6}$ mol. Der Verlauf des Stoffmengenstroms von Wasser ist in der gezeigten Grafik nicht abgebildet.

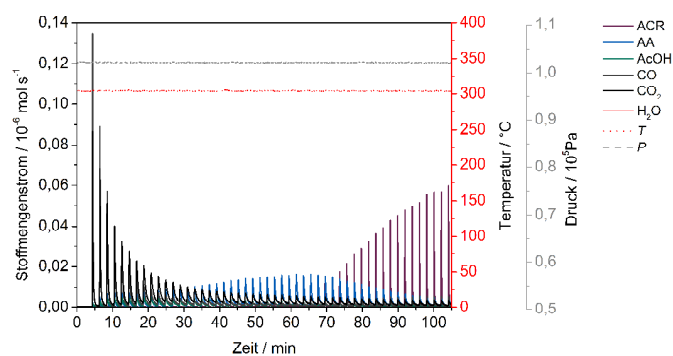


Abbildung 9.56: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 120 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,02 \cdot 10^{-6}$ mol. Der Verlauf des Stoffmengenstroms von Wasser ist in der gezeigten Grafik nicht abgebildet.

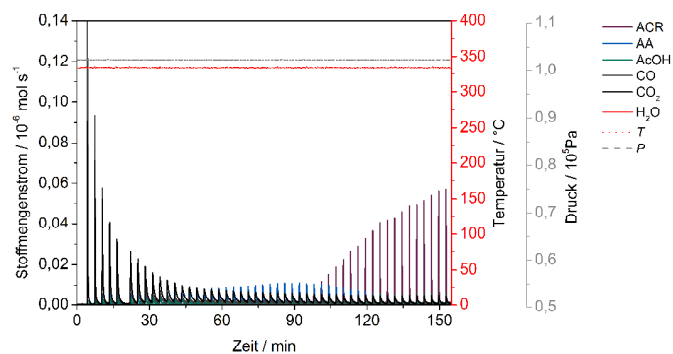


Abbildung 9.57: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 180 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,02 \cdot 10^{-6}$ mol. Der Verlauf des Stoffmengenstroms von Wasser ist in der gezeigten Grafik nicht abgebildet.

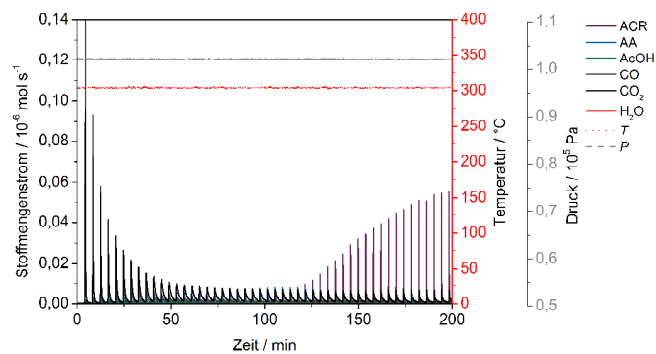


Abbildung 9.58: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ACR-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 240 s. Eingetragene Acroleinstoffmenge pro Puls $1,02 \cdot 10^{-6}$ mol. Der Verlauf des Stoffmengenstroms von Wasser ist in der gezeigten Grafik nicht abgebildet.

300 °C und $2,41 \cdot 10^{-7}$ mol AA pro Puls

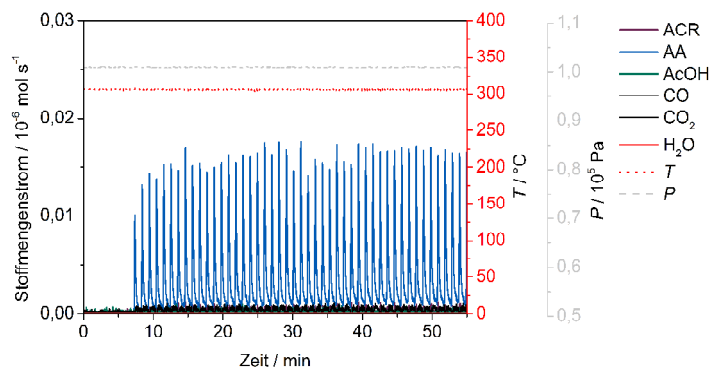


Abbildung 9.59: Leerrohr AA-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 60 s. Mittlere eingetragene Acrylsäurestoffmenge (aus 48 AA-Pulsen) $2,41 \cdot 10^{-7}$ mol pro Puls.

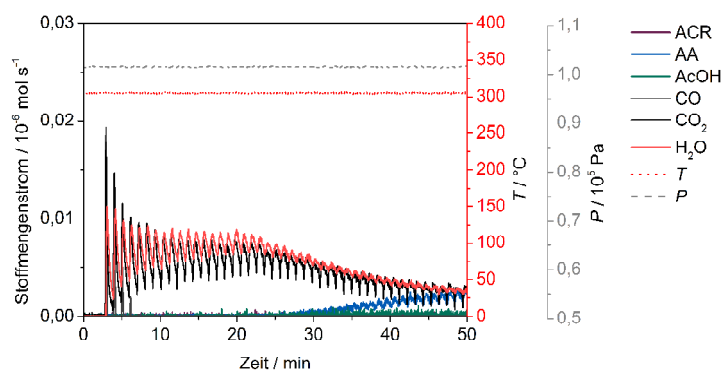


Abbildung 9.60: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ AA-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 60 s. Eingetragene Acrylsäurestoffmenge pro Puls $2,41 \cdot 10^{-7}$ mol.

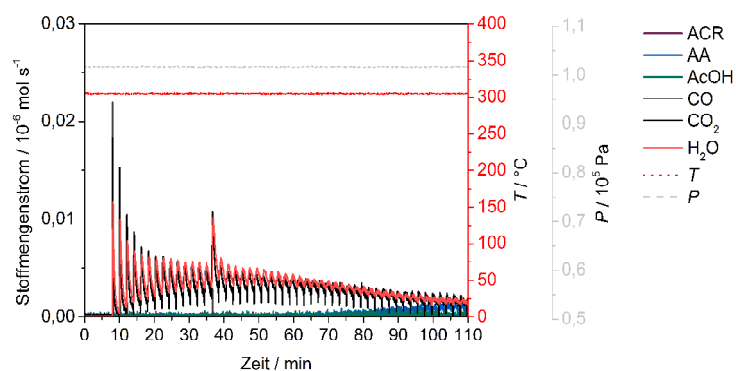


Abbildung 9.61: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ AA-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 120 s. Eingetragene Acrylsäurestoffmenge pro Puls $2,41 \cdot 10^{-7}$ mol.

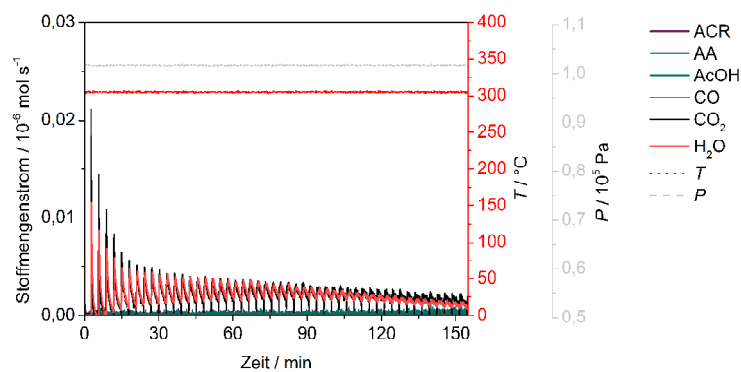


Abbildung 9.62: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ AA-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 180 s. Eingetragene Acrylsäurestoffmenge pro Puls $2,41 \cdot 10^{-7}$ mol.

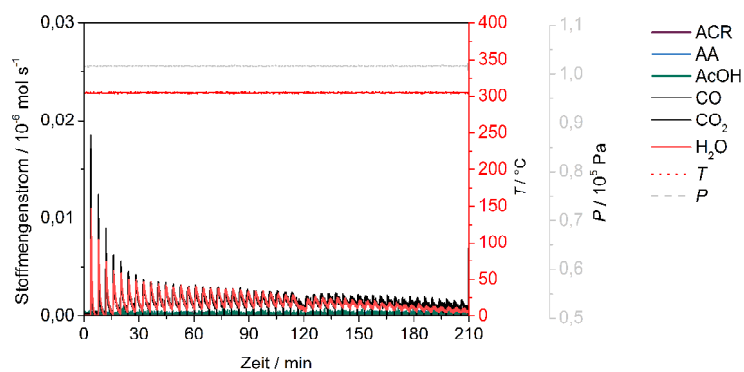


Abbildung 9.63: 99,9 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ AA-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 240 s. Eingetragene Acrylsäurestoffmenge pro Puls $2,41 \cdot 10^{-7}$ mol.

MAC Pulse am Mischoxid

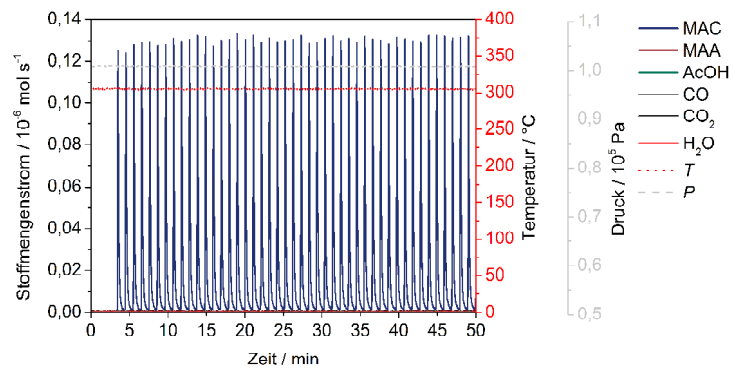


Abbildung 9.64: Leerrohr MAC-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 60 s. Hieraus ermittelte, eingetragene Methacroleinstoffmenge pro Puls $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol.

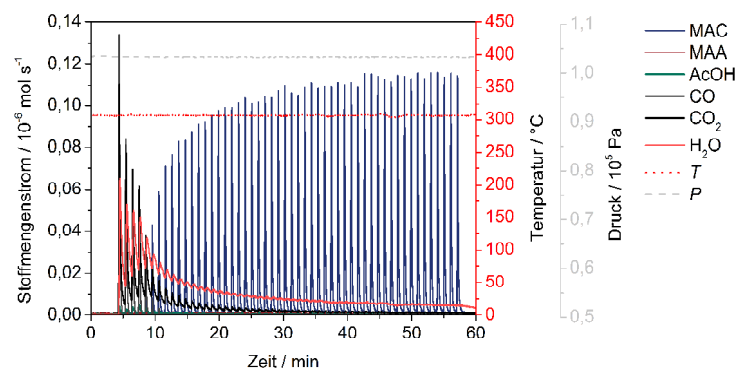


Abbildung 9.65: 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ MAC-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 60 s. Eingezeichnete Methacroleinstoffmenge pro Puls $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol.

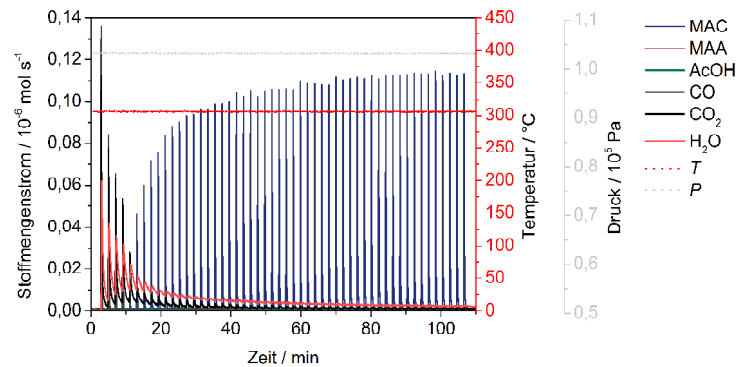


Abbildung 9.66: 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ MAC-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 120 s. Eingezeichnete Methacroleinstoffmenge pro Puls $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol.

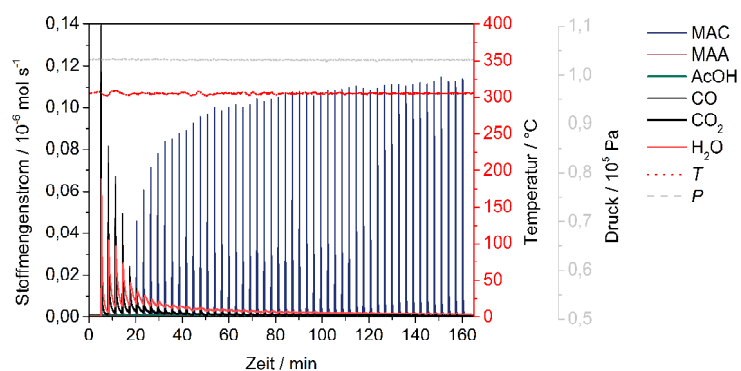


Abbildung 9.67: 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ MAC-Puls-Reduktion bei 300 °C. Pulsabstand 180 s. Eingetragene Methacroleinstoffmenge pro Puls $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol.

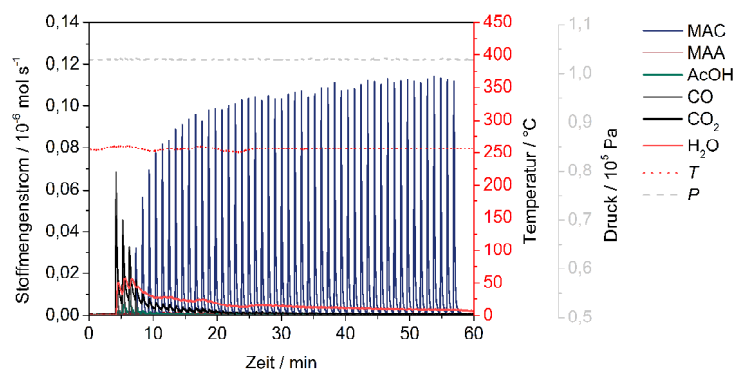


Abbildung 9.68: 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ MAC-Puls-Reduktion bei 250 °C. Pulsabstand 60 s. Eingetragene Methacroleinstoffmenge pro Puls $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol.

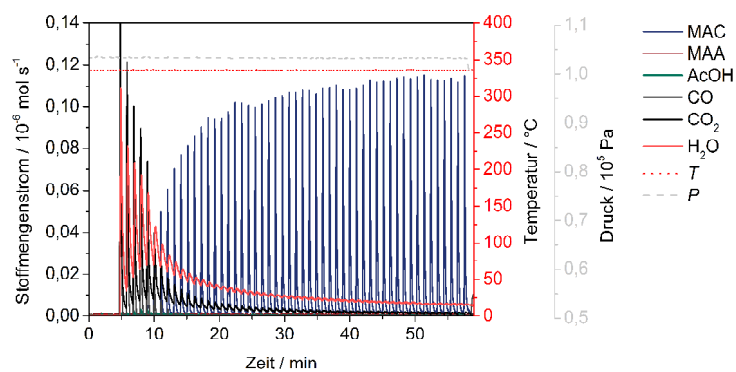


Abbildung 9.69: 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ MAC-Puls-Reduktion bei 330 °C. Pulsabstand 600 s. Eingetragene Methacroleinstoffmenge pro Puls $1,32 \cdot 10^{-6}$ mol.

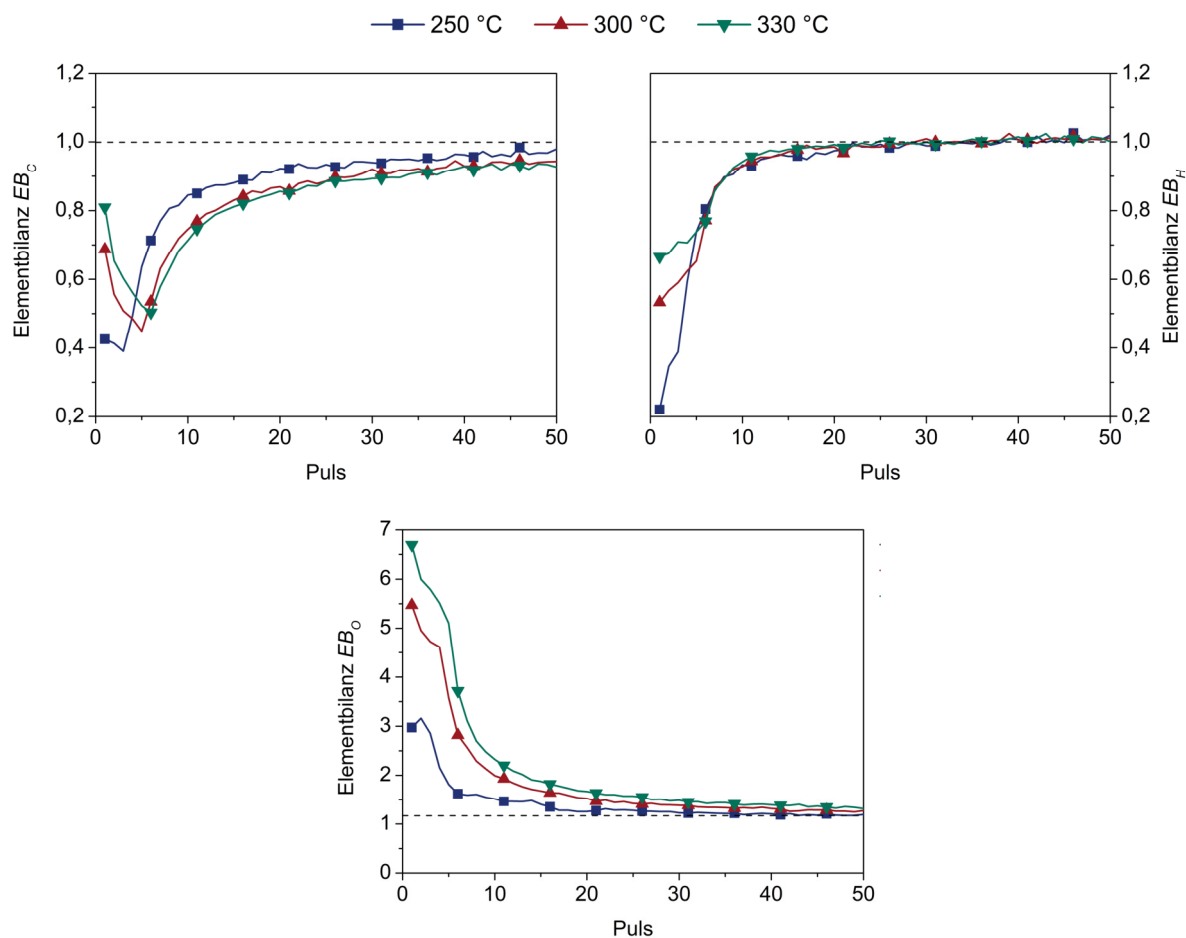


Abbildung 9.70: Elementbilanzen pro Puls für die MAC-CPR-Experimente mit 60 s Pulsabstand, an 100,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP), eingetragene MAC-Stoffmenge pro Puls von $1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. Die Linien stellen Messpunkte dar, die Symbole dienen lediglich der besseren Übersicht.

9.8.6. CPO-Pulseexperimente

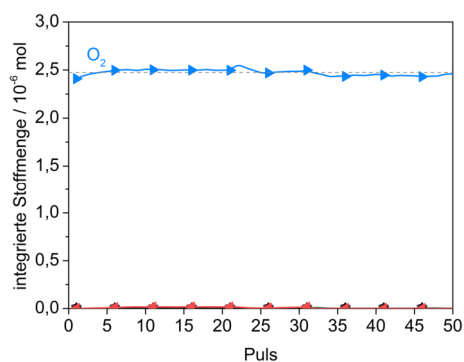


Abbildung 9.71: Verlauf der integrierten Sauerstoffmenge pro Puls, ermittelt aus einem Leerrohr CPO-Pulsexperiment bei 300 °C. Gesamtvolumenstrom 20 mL min⁻¹ (STP) und mittlerer eingetragener Sauerstoffstoffmenge $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol.

300 °C CPO-Reoxidations-Pulse nach CPR-Sprungexperimenten bei 300 °C

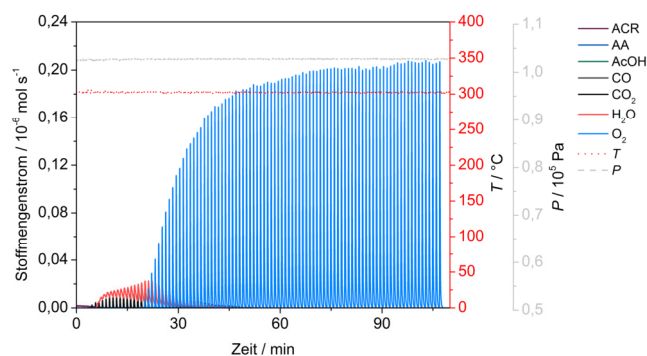


Abbildung 9.72: 50,1 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ CPO-Reoxidation bei 300 °C. Pulsabstand 60 s. Eingelegene Sauerstoffstoffmenge Puls $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol, Gesamtvolumenstrom 20 mL min⁻¹ (STP).

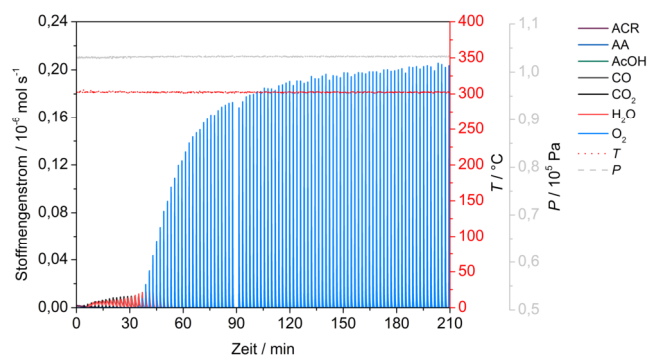


Abbildung 9.73: 50,3 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ CPO-Reoxidation bei 300 °C. Pulsabstand 120 s. Eingelegene Sauerstoffstoffmenge Puls $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol, Gesamtvolumenstrom 20 mL min⁻¹ (STP).

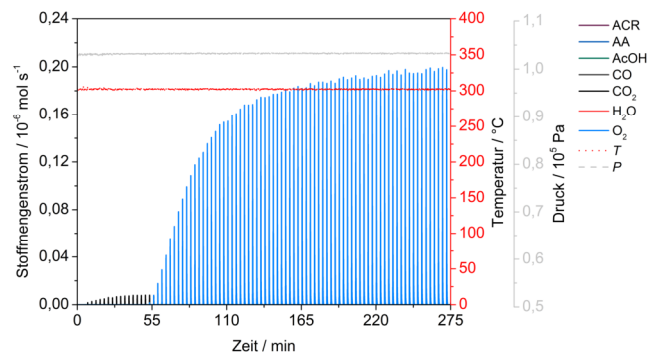
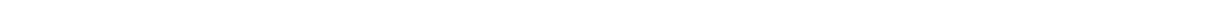
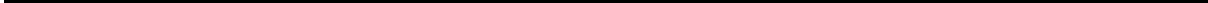


Abbildung 9.74: 50,1 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ CPO-Reoxidation bei 300 °C. Pulsabstand 180 s. Eingetragene Sauerstoffstoffmenge Puls $2,47 \cdot 10^{-6}$ mol, Gesamtvolumenstrom 20 mL min^{-1} (STP).



Maurice Heid
Schubertweg 11
64823 Groß-Umstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, 24. April 2018

Maurice Heid, M.Sc.

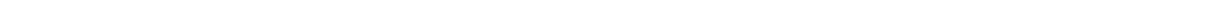
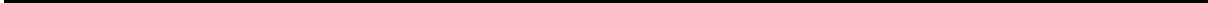
Maurice Heid
Schubertweg 11
64823 Groß-Umstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Darmstadt, 24. April 2018

Maurice Heid, M.Sc.



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Maurice Heid
Anschrift:	Schubertweg 11 64823 Groß-Umstadt
Geburtsdatum:	18.07.1987
Geburtsort:	Groß-Umstadt

Wissenschaftliche und schulische Ausbildung

seit 01.2014	Promotion, Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. H. Vogel TU Darmstadt
10.2011 – 11.2013	Chemiestudium, Master of Science Technische Universität Darmstadt Titel der Abschlussarbeit: <i>Planung, Aufbau und Automatisierung einer Laborapparatur für instationäre Kinetikexperimente</i>
10.2008 – 09.2011	Chemiestudium, Bachelor of Science Technische Universität Darmstadt Titel der Abschlussarbeit: <i>Studien zu Palladium-katalysierten Arylierungen an Bis(Para-Tolylsulfonimidoyl)methan</i>
08.2000 – 07.2007	Max-Planck-Gymnasium, Groß-Umstadt

Tätigkeiten

seit 03.2017	Betriebsassistent Sanofi Aventis Deutschland GmbH Höchst/Frankfurt am Main
01.2014 – 02.2017	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Ernst-Berl-Institut der Technische Universität Darmstadt Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Darmstadt, 24 April 2018

Maurice Heid, M.Sc.
